



UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO
Instituto de Física
Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física
Mestrado Profissional em Ensino de Física
Mestrado Nacional Profissional em Ensino de Física



Entropia Estatística e o Ensino da Segunda Lei da Termodinâmica

Marcos Moura

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ensino de Física.

Orientador: Carlos Eduardo Aguiar

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

Entropia Estatística e o Ensino da Segunda Lei da Termodinâmica

Marcos Moura

Orientador: Carlos Eduardo Aguiar

Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ensino de Física.

Aprovada por:

Prof. Carlos Eduardo Aguiar (Presidente)

Profa. Penha Maria Cardozo Dias

Prof. Paulo Murilo Castro de Oliveira

Prof. Nelson Studart Filho

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

FICHA CATALOGRÁFICA

M929e Moura, Marcos
Entropia Estatística e o Ensino da Segunda Lei da Termodinâmica / Marcos Moura. – Rio de Janeiro: UFRJ/IF, 2016.
x, 183 f. : il. ; 30 cm.
Orientador: Carlos Eduardo Aguiar.
Dissertação (mestrado) – UFRJ / Instituto de Física / Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física, 2016.
Referências Bibliográficas: f. 180-183.
1. Ensino de Física. 2. Entropia. 3. Termodinâmica.
I. Aguiar, Carlos Eduardo. II. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Instituto de Física, Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física. III. Entropia Estatística e o Ensino da Segunda Lei da Termodinâmica.

Dedico esta dissertação a todos os alunos que encontraram dificuldades na aprendizagem da segunda lei da termodinâmica e pretendem superá-las, aos estudantes que desejam aprofundar seus estudos sobre termodinâmica e aos professores que buscam novos caminhos para o ensino.

Agradecimentos

À CAPES pela bolsa de estudos concedida para a realização desta dissertação no Mestrado Nacional Profissional em Ensino de Física da Sociedade Brasileira Física.

Em especial, ao Carlos Eduardo Aguiar, meu orientador, por toda disponibilidade e ajuda do início ao fim deste projeto; e por ser um grande professor.

A Penha Maria Cardozo Dias, Paulo Murilo Castro de Oliveira e Nelson Studart Filho, por aceitarem o convite.

Aos professores e professoras do curso de mestrado: Alexandre Carlos Tort, Antonio Carlos Fontes dos Santos, Deise Miranda Vianna, Hélio Salim Amorim, Marta Feijó Barroso, Penha Maria Cardozo Dias e Vitorvani Soares.

Aos alunos que participaram deste trabalho; em especial, aos que responderam ao questionário.

Aos meus colegas de turma Artur, Jônatas, Fausto, Lucas, Mariana, Paulo, Rodrigo e Samuel, pelas conversas ao longo do curso e por terem me ajudado a superar muitos obstáculos.

Ao Beto, por ter sua parcela de responsabilidade na escolha do tema desta dissertação; pelos desenhos que foram utilizados em parte desse trabalho; e, claro, pela amizade.

Ao Léo, pela perspicácia e pela ajuda atemporal.

Ao Chicão, pela imensidão do seu cuidado.

Ao Thiago, por ser sempre maior que da última vez.

A Marcelo, Marcio e Marina, por pulsarem em mim como música.

A meu pai e minha mãe, pelo apoio permanente.

À Thaís, pela compreensão da minha confusão e pelo amor

RESUMO

Entropia Estatística e o Ensino da Segunda Lei da Termodinâmica

Marcos Moura

Orientador: Carlos Eduardo Aguiar

Resumo da Dissertação de Mestrado submetida ao Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física, Instituto de Física, da Universidade Federal do Rio de Janeiro, como parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre em Ensino de Física.

Apresentamos uma proposta para o ensino da segunda lei da termodinâmica, baseada no conceito estatístico de entropia. A abordagem estatística simplifica a introdução do conceito de entropia, que é tomada como ponto de partida para a discussão da segunda lei. A partir da noção de entropia, os principais resultados associados à segunda lei da termodinâmica são obtidos com facilidade. A proposta destina-se ao ensino médio, mas pode ser aplicada em cursos básicos do ensino superior e em disciplinas dos cursos de licenciatura. Relatamos uma experiência piloto de aplicação da proposta no ensino médio.

Palavras chave: Ensino de Física, Entropia, Termodinâmica.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

ABSTRACT

Statistical Entropy and the Teaching of the Second Law of Thermodynamics

Marcos Moura

Supervisor: Carlos Eduardo Aguiar

Abstract of master's thesis submitted to Programa de Pós-Graduação em Ensino de Física, Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro, in partial fulfillment of the requirements for the degree Mestre em Ensino de Física.

We present a proposal for teaching the second law of thermodynamics based on the statistical concept of entropy. The statistical approach simplifies the introduction of entropy and it can be taken as the starting point to discuss the second law. From the notion of entropy, main results associated with the second law of thermodynamics are easily derived. The proposal is aimed at secondary schools, but it can also be applied to introductory physics courses in universities. We report on a pilot application of the proposal in a Brazilian secondary school.

Keywords: Physics education, Entropy, Thermodynamics.

Rio de Janeiro
Fevereiro de 2016

Sumário

1	Introdução	1
2	Ensino e Aprendizagem de Física Térmica	4
2.1	Abordagens Macroscópica e Microscópica da Física Térmica . . .	4
2.2	Física Térmica no Ensino Superior	6
2.3	Física Térmica no Ensino Médio	9
2.4	Dificuldades de Aprendizagem da Física Térmica	11
2.5	Uma Proposta para o Ensino de Entropia e da Segunda Lei da Termodinâmica	13
3	A Segunda Lei da Termodinâmica	17
3.1	A Seta do Tempo	17
3.2	Macroestado e Microestado: Jogo de Dados	19
3.3	Cara ou Coroa?	21
3.4	Multiplicidade	22
3.5	A Origem da Irreversibilidade	27
3.6	Irreversibilidade na Sala de Aula	29
3.7	Entropia	31
4	Entropia, Energia e Temperatura	34
4.1	O Conceito de Temperatura	34
4.2	Definição Termodinâmica de Temperatura	36
4.3	Da Definição ao Conceito de Temperatura	38
4.4	Desigualdade de Clausius	42
5	Máquinas Térmicas	46
5.1	A Máquina Perfeita é Possível?	46
5.2	A Máquina Térmica Possível	49
6	Entropia, Volume e Pressão	52
6.1	O Conceito de Pressão	52

6.2	A Definição Termodinâmica de Pressão	53
6.3	Da Definição ao Conceito de Pressão	54
6.4	A Identidade Termodinâmica	56
7	Equação de Estado do Gás Ideal	58
7.1	Entropia e Volume no Gás Ideal	58
7.2	Entropia e Energia no Gás Ideal	61
8	Equação de Estado da Borracha Ideal	65
8.1	Entropia e Comprimento da Borracha Ideal	65
9	Aplicação no Ensino Médio	70
9.1	Questionário e Análise de Respostas	72
9.1.1	Questão 1: Professor x Alunos: O Jogo de Dados . . .	72
9.1.2	Questão 2: Cara ou Coroa	79
9.1.3	Questões 3 e 4: Reversível \times Irreversível	81
9.1.4	Questões 5 e 6: Definição de Temperatura	91
9.1.5	Questão 7: Máquinas Térmicas e Eficiência	92
9.2	A Aula	94
10	Conclusões	98
A	Manual para o Professor	101
A.1	Introdução	102
A.2	Organização e Utilização do Material Didático	103
A.3	Irreversibilidade na Sala de Aula	107
B	A 2^a Lei da Termodinâmica (I): A Seta do Tempo	110
B.1	Irreversibilidade e a Seta do Tempo	110
B.2	Macroestado e Microestado: Jogo de Dados	112
B.3	Cara ou Coroa?	114
B.4	Multiplicidade	116
B.5	A Origem da Irreversibilidade	120
B.6	Entropia	122
C	A 2^a Lei da Termodinâmica (II): Entropia e Temperatura	125
C.1	Entropia, Energia e Temperatura	125
C.1.1	O Conceito de Temperatura	125
C.1.2	Definição Termodinâmica de Temperatura	126
C.1.3	Da Definição ao Conceito de Temperatura	128
C.2	Máquinas Térmicas	132
C.2.1	A Máquina Perfeita é Possível?	133

C.2.2	A Máquina Térmica Possível	135
D	A 2ª Lei da Termodinâmica (III): Entropia e Pressão	139
D.1	O Conceito de Pressão	139
D.2	A Definição Termodinâmica de Pressão	140
D.3	Da Definição ao Conceito Pressão	141
D.4	Pressão no Gás Ideal	143
E	A 2ª Lei da Termodinâmica (IV): A Desigualdade de Clausius e a Identidade Termodinâmica	146
E.1	Desigualdade de Clausius	146
E.2	A Identidade Termodinâmica	150
F	A 2ª Lei da Termodinâmica (V): Equações de Estado	152
F.1	Gás Ideal: Entropia e Energia	152
F.2	Borracha Ideal: Entropia e Comprimento	156
G	Exemplo de Aula para o Ensino Médio	161
H	Questões Prévias	166
H.1	Princípios Matemáticos	166
H.2	Reversível × Irreversível	167
H.3	Definição de Temperatura	170
H.4	Máquinas Térmicas e Eficiência	171
I	Respostas dos Alunos às Questões Prévias	172
	Referências bibliográficas	180

Capítulo 1

Introdução

A segunda lei da termodinâmica é um tema importante na Física e em várias outras ciências. O químico e escritor inglês C. P. Snow chegou a afirmar, em um ensaio famoso [1], que não conhecer essa lei seria “equivalente a nunca ter lido um trabalho de Shakespeare” (um insulto para um inglês). A segunda lei também tem fama de ser um tema difícil. Por exemplo, o químico inglês P. Atkins duvidava que o mesmo Snow compreendesse essa lei [2]. Entre os estudantes de física, muitos admitirão, caso pressionados, que a segunda lei da termodinâmica é algo que “alguma outra pessoa certamente entende” [3]. A entropia, um conceito associado à segunda lei da termodinâmica, compartilha com esta a reputação de ser difícil. O matemático e físico J. von Neumann recomendava o uso do termo entropia para vencer discussões, pois “... ninguém sabe o que é entropia, de modo que você sempre terá a vantagem em um debate”.

A abordagem tradicional da física térmica, em particular da segunda lei da termodinâmica, é essencialmente macroscópica. As dificuldades que os estudantes encontram para compreender a segunda lei a partir desse ponto de vista são reconhecidamente grandes e estão bem documentadas na literatura em ensino de física. No ensino superior essas dificuldades resultaram em propostas alternativas de ensino, baseadas no enfoque microscópico e estatístico. Essas propostas foram implementadas em livros-texto, alguns dos quais são muito utilizados hoje em dia.

No ensino médio as dificuldades com a segunda lei são ainda maiores que no ensino superior. A abordagem dominante, pelo menos no Brasil, segue o ponto de vista macroscópico e é centrada na análise de máquinas térmicas. Não há, até onde sabemos, iniciativas abrangentes de se apresentar a segunda lei no ensino médio a partir do ponto de vista microscópico.

O objetivo desta dissertação é propor uma abordagem microscópica para o ensino da segunda lei da termodinâmica, partindo da noção estatística de entropia. Como veremos, essa forma de estudar a segunda lei apresenta muitas vantagens em relação ao tratamento usual. Com ela, a maioria dos resultados da termodinâmica clássica podem ser obtidos sem muita dificuldade; a “seta do tempo”, a definição de temperatura absoluta, os enunciados de Clausius e Kelvin e a eficiência de máquinas térmicas são alguns exemplos que iremos explorar neste trabalho.

A abordagem estatística não produz apenas explicações claras para a segunda lei e seus principais resultados. Ela também permite que equações de estados de sistemas simples como o gás ideal e a “borracha ideal” sejam obtidas com relativa facilidade, o que pode ser explorado (talvez) no ensino médio e (certamente) nos cursos básicos do ensino superior ou em disciplinas das licenciaturas em física.

Parte desta proposta foi aplicada em sala de aula a uma turma do ensino médio. A aula foi desenvolvida num modelo de “ensino sob medida” (*just in time teaching*) e teve resultados que consideramos positivos.

A dissertação está organizada da seguinte maneira. No capítulo 2 discutimos como a física térmica é ensinada e as principais dificuldades que os estudantes encontram na aprendizagem desse tema. As abordagens macroscópica e microscópica são descritas e nossa proposta é apresentada. Os capítulos seguintes contêm uma exposição detalhada dessa proposta. O ponto de partida é a questão da “seta do tempo”, apresentada no capítulo 3. Nesse mesmo capítulo são introduzidos os conceitos de macroestado, microestado, multiplicidade e entropia. A explicação estatística da seta do tempo e da irreversibilidade é apresentada, juntamente com a formulação entrópica da segunda lei da termodinâmica. No capítulo 4 o conceito de entropia é combinado ao de energia, tendo como resultado a definição termodinâmica de

temperatura e o enunciado de Clausius da segunda lei. As máquinas térmicas, juntamente com o enunciado de Kelvin e o limite de Carnot, são discutidas no capítulo 5. A definição termodinâmica de pressão e o conceito de equilíbrio mecânico são estudados no capítulo 6. Em seguida, nos capítulos 7 e 8, calculamos a equação de estado do gás ideal e da borracha ideal. A aplicação da proposta em sala de aula é descrita no capítulo 9. As respostas dos alunos ao questionário pré-aula (uma característica do ensino sob medida) também são analisada neste capítulo. Finalmente, no capítulo 10 apresentamos nossas conclusões e apontamos algumas possibilidades de desenvolvimentos futuros.

Os apêndices contém o material instrucional produzido com base nessa proposta. No apêndice A está o manual do professor com apresentação do material didático e o nível de escolaridade recomendado para cada módulo deste material. Nos apêndices B, C, D, E e F, encontramos um texto produzido para alunos, escrito com base no conteúdo desta dissertação, organizados sequencialmente e divididos em cinco módulos. Essa segmentação facilita a utilização do material de acordo com o tempo disponível, o grau de aprofundamento que se deseja atingir e a aplicabilidade em diferentes níveis de ensino. A matemática utilizada neste material é acessível a alunos do ensino médio e superior. No entanto, consideramos que o último módulo (apêndice F) seja mais apropriado a cursos básicos de nível superior que ao ensino médio. O apêndice G contém os *slides* da apresentação realizada durante a aula. O questionário pré-aula está no apêndice H e as resposta dos alunos encontram-se organizadas no apêndice I.

Capítulo 2

Ensino e Aprendizagem de Física Térmica

Neste capítulo, discutiremos como a física térmica tem sido abordada no ensino superior e médio, enfatizando a comparação entre os enfoques macroscópico e microscópico. Também trataremos de algumas dificuldades dos estudantes no aprendizado deste tema. Embora nosso foco seja a segunda lei da termodinâmica e o conceito de entropia, mencionaremos também aspectos relacionados ao ensino e aprendizagem da primeira lei e de conceitos como temperatura, calor e trabalho, uma vez que a compreensão de uns depende dos outros. Ao final do capítulo, apresentaremos nossa proposta de ensino de entropia e da segunda lei a partir de uma abordagem estatística.

2.1 Abordagens Macroscópica e Microscópica da Física Térmica

A origem da segunda lei da termodinâmica esteve relacionada ao estudo das máquinas térmicas. Assim, a segunda lei é tradicionalmente ensinada a partir da discussão dessas máquinas, após serem explorados os conceitos de trabalho, calor e energia interna e o princípio da conservação de energia (a primeira lei da termodinâmica). Nesta sequência didática, tanto a primeira quanto a segunda lei são abordadas de um ponto de vista predominantemente

macroscópico, sem recorrer a modelos específicos sobre a matéria.

Entretanto, a abordagem macroscópica, que considera grandezas ou características em escala aproximadamente humana ou maior [4, p. 3], não é obrigatória. A física térmica também pode ser ensinada a partir de um ponto de vista microscópico, relacionado a características ou variáveis em escala aproximadamente molecular ou menor [4, p. 3].

Medidas de volume, pressão e temperatura de um sistema fornecem características em grande escala e promovem uma descrição macroscópica do mesmo. Por isso, são chamadas de grandezas macroscópicas [4, p. 4]. Segundo Zemansky e Dittman [4], de uma maneira geral as grandezas macroscópicas apresentam quatro propriedades em comum:

1. não envolvem nenhuma hipótese especial sobre a estrutura da matéria, campo ou radiação;
2. são necessárias em pequeno número para descrever o sistema;
3. são fundamentais, sugeridas mais ou menos diretamente por nossa percepção sensorial;
4. de maneira geral, podem ser medidas diretamente.

Por sua vez, a abordagem microscópica considera que um sistema é constituído por um número grande de partículas. Essas partículas interagem entre si em colisões ou por forças causadas por campos [4, p. 4]. Para Zemansky e Dittman [4], a descrição microscópica de um sistema apresenta as seguintes propriedades:

1. envolve hipóteses sobre estrutura da matéria, campos ou radiação;
2. muitas grandezas devem ser especificados para descrever o sistema;
3. as grandezas especificadas geralmente não são sugeridas por nossas percepções sensoriais, mas sim pelos nossos modelos matemáticos;

4. as grandezas não podem ser medidas diretamente, elas devem ser calculadas.

Os dois pontos de vista devem levar às mesmas conclusões quando aplicados ao mesmo sistema, embora pareçam diferentes e incompatíveis. Ambos se reconciliam porque as medidas diretas que descrevem macroscopicamente o sistema são, na verdade, médias do grande número de características microscópicas, consideradas num dado intervalo de tempo [4, p. 5]. O estudo completo de física térmica deve explorar tanto o ponto de vista macroscópico quanto o microscópico, mostrando a equivalência entre essas descrições.

2.2 Física Térmica no Ensino Superior

No ensino superior, muitas instituições seguem a sequência didática tradicional, com a apresentação da termodinâmica clássica baseada em conceitos empíricos, seguindo para a teoria cinética dos gases e terminando com a abordagem formal da mecânica estatística [5]. Esse conteúdo é tipicamente dividido em duas ou três disciplinas ao longo do curso de graduação.

O livro *Heat and Thermodynamics* de Zemansky e Dittman, amplamente utilizado, é um exemplo da abordagem clássica da termodinâmica. Defendendo uma abordagem puramente empírica e histórica, os autores apelam para o lado intuitivo do leitor, mostrando como experimentadores foram capazes de quantificar grandezas como temperatura e pressão, assim como outras variáveis termodinâmicas menos intuitivas.

Recorrendo ao experimento de Joule, Zemansky e Dittman apresentam a primeira lei da termodinâmica definindo energia interna a partir do trabalho adiabático (o trabalho macroscópico sobre um sistema termicamente isolado) e introduzindo conceito de calor como a diferença entre a variação de energia interna e o trabalho realizado sobre o sistema (a “definição termodinâmica” de calor [4, p. 79]). Após o estudo da primeira lei da termodinâmica, os autores dedicam um capítulo ao estudo de gases ideais, incluindo a teoria cinética dos gases. Em seguida, as formulações de Clausius e Kelvin para a segunda lei da termodinâmica são apresentada em um capítulo que analisa o funcionamento

de máquinas térmicas. O conceito de entropia deriva desses postulados e do estudo do ciclo de Carnot. Após essa abordagem são apresentados no livro os princípios da mecânica estatística. Nas palavras de Scott [5]:

“A introdução histórica e empírica coloca os alunos nos passos de Kelvin, Carnot, Joule e outros físicos e engenheiros do século XIX que se angustiavam diante dos conceitos básicos da termodinâmica. Obriga-os a pensar cuidadosamente sobre o significado do trabalho, calor, energia interna e temperatura do ponto de vista empírico e macroscópico.”

Ainda no ensino superior, grande parte dos textos introdutórios de física básica (que abrangem outros conteúdos além da termodinâmica) possuem abordagem similar à do livro de Zemansky e Dittman. A exemplo temos o *Curso de Física Básica* de Nussenzveig [6] e o *Fundamentos de Física* de Halliday, Resnick e Krane [7]. É claro que, por sua natureza, esses livros exploram uma quantidade menor de tópicos relacionados à física térmica e os discutem de maneira mais superficial que a encontrada no texto de Zemansky e Dittman.

Alguns livros e cursos universitários abandonam a abordagem tradicional e iniciam o ensino de física térmica através de princípios estatísticos aplicados a sistemas de átomos ou moléculas [5]. A partir destes princípios, buscam explorar os mesmos conceitos da abordagem tradicional utilizando o argumento de que um sistema macroscópico é formado de partículas microscópicas. Dois livros pioneiros nessa abordagem foram publicados em meados da década de 1960: *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* de Reif [8] e *Thermal Physics* de Kittel e Kroemer [9].

O texto de Reif inicia com uma introdução à probabilidade e sua aplicação a alguns sistemas termodinâmicos. Na sequência, Reif apresenta os princípios básicos da termodinâmica, explorando conceitos como temperatura e entropia. Em alguns pontos ele se aproxima da abordagem de Zemansky e Dittman. Mais à frente Reif explora os conceitos da mecânica estatística.

Ainda na década de 1960, Reif publicou um segundo livro sobre física térmica baseado na abordagem microscópica, *Statistical Physics* (volume 5

do curso de física de Berkeley) [10], com abordagem similar ao anterior porém adaptada a um curso introdutório.

Kittel e Kroemer apresentam no primeiro capítulo um modelo de sistema termodinâmico chamado “modelo binário” em que cada partícula tem dois estados possíveis para uma certa propriedade. A partir desse modelo, introduzem a noção de contagem, incluindo a multiplicidade de estados. Em seguida Kittel e Kroemer apresentam as leis da termodinâmica. O modelo binário é usado, mas os argumentos não são específicos a um sistema térmico particular.

Durante muito tempo os textos de Reif e de Kittel e Kroemer foram praticamente os únicos a apresentar a termodinâmica combinando os pontos de vista macroscópico e microscópico [11]. Mais recentemente surgiram outros livros com abordagens semelhantes, entre os quais se destacam *Thermal Physics* de Baierlein [12] e *An Introduction to Thermal Physics* [13] de Schroeder, publicados em 1999 e 2000, respectivamente.

O livro de Baierlein contempla o conteúdo usualmente abordado em cursos de termodinâmica e mecânica estatística. Ele combina os pontos de vista macroscópico e microscópico, fugindo da dicotomia entre a termodinâmica clássica e a mecânica estatística [14].

Schroeder, em seu livro, dedica os três primeiros capítulos à primeira e segunda lei da termodinâmica e ao conceito de entropia, utilizando argumentos da mecânica estatística, da teoria cinética da matéria e da própria termodinâmica. Em seguida, ele aborda máquinas térmicas, energia livre e outros tópicos tradicionais. Schroeder utiliza de forma recorrente três modelos – o gás monoatômico ideal, paramagnetismo de dois estados e o “sólido de Einstein” – com os quais ilustra conceitos como multiplicidade, entropia e energia livre, entre outros.

Reif descreve (e defende) as motivações para sua abordagem em um artigo de 1999, *Thermal physics in the introductory physics course: why and how to teach it from a unified atomic perspective* [15]. No artigo Reif lista as vantagens de se ensinar a física térmica a partir de uma perspectiva atomística: *(i)* permite uma abordagem altamente unificada, *(ii)* o ponto de vista é moderno, *(iii)* é mais interessante para os alunos e, finalmente, *(iv)* intro-

duz ideias que são úteis em outras áreas. A abordagem da primeira lei da termodinâmica presente no artigo enfatiza a noção de calor como “trabalho não-macroscópico (realizado pelas partículas da vizinhança do sistema sobre as partículas do sistema devido às interações atômicas)”. Com a descrição estatística de sistemas macroscópicos, o autor discute como explorar a ideia de equilíbrio, o conceito de irreversibilidade e a entropia e suas propriedades.

A abordagem do livro Baierlein foi anunciada em dois artigos sobre ensino de física térmica: *Teaching the approach to thermodynamic equilibrium: some pictures that help* [16], de 1978, e *Entropy and the second law: a pedagogical alternative* [17], em 1993. O primeiro artigo trata do ensino de equilíbrio termodinâmico a partir da interpretação microscópica. O segundo, mais abrangente, expõe uma proposta de ensino da segunda lei da termodinâmica a partir dos princípios de física estatística.

Há, é claro, muitos outros artigos que abordam o ensino da segunda lei via argumentos estatísticos. Algumas referências particularmente interessantes são [18–20].

2.3 Física Térmica no Ensino Médio

No ensino médio, os livros didáticos tipicamente priorizam a abordagem macroscópica, apresentando tratamento semelhante ao tradicionalmente adotado no ensino superior. De maneira geral, os autores assumem que os conceitos de trabalho e energia foram aprendidos no estudo de mecânica. O calor é definido como a energia transferida devido a uma diferença de temperatura (a “definição calorimétrica” de calor [4, p. 73]). Dessa forma, a primeira lei da termodinâmica é apresentada como uma extensão do princípio de conservação da energia, já estudado pelos alunos no caso da energia mecânica. Assim, uma vez que os alunos já conhecem os conceitos de trabalho e calor, mostra-se que a variação da energia interna é a diferença entre o calor trocado e o trabalho realizado *pelo* sistema, $\Delta U = Q - W$.

É interessante notar as diferenças em relação ao ensino superior, onde ΔU é definido a partir do trabalho adiabático e o conceito de calor é introduzido pela primeira lei da termodinâmica, $Q = \Delta U + W$.

A abordagem da segunda lei da termodinâmica é feita predominantemente a partir dos enunciados de Clausius e de Kelvin, tratando de forma abstrata ideias como reversibilidade e irreversibilidade e o conceito de entropia [21]. Por exemplo, *Física* de Alvarenga e Máximo [22], um livro largamente utilizado há muitos anos no ensino médio brasileiro, prioriza a abordagem da segunda lei da termodinâmica vinculada ao enunciado de Kelvin, apresentando a formulação de Clausius e o ciclo de Carnot em apêndice de informações adicionais. O conceito de entropia é mencionado nesse apêndice remetendo-se à irreversibilidade e à definição estatística; a única equação presente no texto é a de Clausius: $\Delta S = \Delta Q/T$.

O livro *Tópicos de Física*, de Doca, Villas Boas e Biscuola [23], também explora a segunda lei da termodinâmica a partir do estudo de máquinas térmicas. O conceito de entropia não é mencionado. Ramalho, Ferraro e Soares, no livro *Os Fundamentos da Física* [24], definem transformações reversíveis e irreversíveis antes de explorar a segunda lei da termodinâmica. Em seguida apresentam os enunciados de Kelvin e Clausius para a segunda lei, máquinas térmica e o ciclo de Carnot. O conceito de entropia é explorado pela equação de Clausius, embora o livro mencione o “demônio de Maxwell” em uma pequena caixa de texto.

O *Compreendendo a Física* de Gaspar [25] apresenta a segunda lei de forma semelhante aos demais livros. No entanto, depois da discussão sobre máquinas térmicas, enunciados de Clausius e Kelvin, ciclo de Carnot e entropia a partir da equação de Clausius, o livro introduz uma discussão sobre o conceito estatístico de entropia, apresentado a equação $S = k \ln \Omega$ e uma proposta de atividade prática envolvendo irreversibilidade.

Mesmo livros mais modernos como *Física em Contextos*, de Pietrocola, Poggibend, Romero e Andrade [26], ou *Quanta Física*, de Kantor, Paoliello Jr., Menezes, Bonetti, Canato Jr. e Alves [27], apresentam a segunda lei da termodinâmica a partir da abordagem tradicional, sem construir pontes entre os pontos de vista macroscópico e microscópico.

É importante ressaltar que em todos esses livros-texto, mesmo quando foi apresentada a definição estatística de entropia, o ponto de partida para a abordagem da segunda lei da termodinâmica não foi esse. Entretanto, já

existem publicações em revistas de ensino defendendo o ponto de vista microscópico. Por exemplo, no artigo *Ensinando a natureza estatística da segunda lei da termodinâmica no Ensino Médio*, de Souza, Dias e Santos [28], os autores propõem “uma abordagem para a segunda lei da termodinâmica que introduz seus aspectos estatísticos e que é acessível ao aluno do Ensino Médio”, apresentando uma atividade prática para sala de aula sobre a definição estatística de entropia.

As dificuldades no ensino e aprendizagem da segunda lei da termodinâmica são reconhecidas pelos professores e sentidas pelos alunos. A percepção de que este é um tema difícil leva-o a ser relegado ao final de um período letivo, quando frequentemente não haverá tempo hábil para abordá-lo [29, p. 13]. Isso quando ele não é simplesmente retirado do currículo.

Já vimos que as tentativas de superar essas dificuldades via abordagens microscópicas são antigas no ensino superior. É um tanto surpreendente que no ensino médio, onde as dificuldades são ainda mais graves, poucas propostas abrangentes de ensino promovam alternativas ao tratamento tradicional, por exemplo envolvendo desde o início a abordagem estatística. O objetivo desta dissertação é dar uma contribuição nesse sentido. Porém, antes de descrever nossa proposta para o ensino de entropia e da segunda lei da termodinâmica, discutiremos na próxima seção o resultado de pesquisas sobre as dificuldades que os alunos encontram na aprendizagem desses temas e, de forma mais geral, na aprendizagem da física térmica.

2.4 Dificuldades de Aprendizagem da Física Térmica

Dificuldades na aprendizagem da termodinâmica não são encontradas apenas entre estudantes do ensino médio. Estas também estão presentes no ensino superior e as diferentes propostas didáticas que discutimos na seção 2.2 representam tentativas de superá-las.

Estudos sobre o ensino e aprendizagem de termodinâmica mostram que os alunos apresentam dificuldades de todos os tipos. Há confusões entre

os conceitos básicos de calor e temperatura [30], conexões inadequadas entre propriedades macroscópicas e microscópicas (por exemplo, densidade de partículas e temperatura) [31] e dificuldades em reconhecer diferença entre variáveis de estado (como energia interna e entropia) e variáveis de processo (como trabalho e calor) [32].

Há também dificuldades conceituais relativas à primeira lei da termodinâmica. Muitos estudantes não reconhecem a relevância da primeira lei em problemas que não envolvam gases ideais [33] e aplicam de forma inadequada a equação de Clapeyron ($pV = nRT$) [34].

Sobre dificuldades na aprendizagem da segunda lei da termodinâmica e do conceito de entropia, não há muitos artigos publicados em periódicos voltados ao ensino de física. Uma amostra representativa desses trabalhos está nas referências [35–38].

O trabalho mais recente é de 2015, *Identifying student difficulties with entropy, heat engines, and the Carnot cycle*, de Smith *et al.* [35], e aborda a aprendizagem em cursos tradicionais que baseiam o ensino da segunda lei da termodinâmica no estudo de máquinas térmicas. Entre “uma miríade” de dificuldades encontradas entre os alunos, os autores relatam que, após a instrução, muitos estudantes universitários não reconhecem a conexão entre o limite de Carnot para a eficiência termodinâmica e a segunda lei. Menos de 30% dos alunos foram capazes de determinar que a entropia do universo seria a mesma após um ciclo completo da máquina de Carnot. Um percentual ainda menor (abaixo de 20%) foi capaz de reconhecer que uma máquina com rendimento superior ao da máquina de Carnot violaria a segunda lei, causando a diminuição da entropia do universo.

Em outro estudo, *Student ideas regarding entropy and the second law of thermodynamics in an introductory physics course*, de Christensen *et al.* [36], foi relatado que, antes da instrução, cerca de dois terços dos estudantes que participaram da pesquisa apresentavam raciocínios envolvendo “conservação da entropia”. Esse resultado mudou pouco após a instrução.

O artigo de Cochran e Heron, *Development and assessment of research-based tutorials on heat engines and the second law of thermodynamics* [37], discute a habilidade com que estudantes universitários aplicam a segunda lei a

máquinas térmicas. Os resultados mostraram que, apesar de uma instrução “correta e competente”, a maior parte dos alunos foi incapaz de aplicar a segunda lei para determinar se um dado processo cíclico poderia ocorrer, baseando-se apenas na primeira lei para julgar se o processo seria possível.

Em um trabalho sobre o entendimento de estudantes pré-universitários (13 a 16 anos) acerca das ideias básicas da segunda lei da termodinâmica, *Students’ understanding of basic ideas of the second law of thermodynamics* [38], Duit e Kesidou relatam que a maioria dos estudantes tem a percepção intuitiva correta de que temperaturas diferentes tendem a tornar-se iguais e que as temperaturas originais não serão restabelecidas após a equalização. Entretanto, surpreendentemente, uma fração notável desses alunos acredita que alguma diferença de temperatura pode ocorrer após o equilíbrio, mostrando que não é óbvio que eles estejam cientes que o processo de equalização da temperatura sempre ocorre num único sentido.

Os resultados dessas pesquisas mostram que o ensino tradicional de termodinâmica, em particular da segunda lei, não é muito eficiente. As dificuldades enfrentadas pelos estudantes podem ser minimizadas ou pelo aperfeiçoamento do tratamento usual (ver, por exemplo, a referência [39]) ou pelo desenvolvimento de novas abordagens. No ensino superior, o último caminho foi seguido pelos autores que apresentaram abordagens microscópicas, como vimos na seção 2.2. No ensino médio essa opção não parece ter sido adotada na mesma proporção. O objetivo desta dissertação é propor uma sequência didática aplicável ao ensino médio, na qual a segunda lei e o conceito de entropia são desenvolvidos a partir do ponto de vista estatístico. Essa sequência será descrita sucintamente na próxima seção e detalhada em capítulo subsequentes.

2.5 Uma Proposta para o Ensino de Entropia e da Segunda Lei da Termodinâmica

Nesta seção, apresentaremos nossa proposta para o ensino da segunda lei da termodinâmica e do conceito de entropia na escola média. Como já menci-

onamos, seguiremos uma abordagem essencialmente estatística, semelhante em alguns aspectos às adotadas no ensino superior a partir de textos como os de Reif, Kittel e Kroemer, Baierlein, e Schroeder, discutidos na seção 2.2. Como também já discutimos na seção 2.3, não parecem existir textos com esse enfoque no ensino médio. Nossa proposta pressupõe que a segunda lei da termodinâmica continuará a ocupar o lugar usual na sequência de ensino da física térmica, após a lei zero da termodinâmica, escalas termométricas, calor, gases ideais e a primeira lei da termodinâmica. A abordagem da primeira lei pode ser a tradicional, presente nos livros textos de ensino médio, desde que seja introduzida a relação entre energia interna, calor e trabalho.

O ponto inicial da nossa discussão da segunda lei é a questão da *seta do tempo*: os fenômenos a nossa volta têm uma ordem cronológica que não pode ser revertida, embora as leis fundamentais que explicam microscopicamente esses fenômenos não diferenciem o passado do futuro. Na tentativa de entender a origem dessa irreversibilidade, apresentamos os conceitos de microestado, macroestado e multiplicidade. Os jogos de dados e de cara ou coroa são usados para ilustrar esses conceitos. A hipótese de igual probabilidade dos microestados e o fato de que em sistemas macroscópicos as multiplicidades de macroestados podem diferir enormemente entre si é utilizada para explicar origem da seta do tempo. A entropia é introduzida como uma forma conveniente de expressar a multiplicidade e a segunda lei da termodinâmica é formulada em termos do aumento (ou melhor, não diminuição) da entropia em sistemas isolados.

Em seguida a temperatura absoluta é introduzida a partir da relação entre a entropia e a energia interna. Isso permite uma compreensão mais geral do conceito de temperatura, independente de substâncias termométricas ou escolhas arbitrárias de pontos fixos e aplicável a qualquer sistema macroscópico, mesmo um que não contenha partículas (radiação). Verificamos que essa definição de temperatura é compatível com nossa experiência cotidiana mostrando que, como consequência do aumento da entropia, calor nunca pode fluir espontaneamente de um corpo frio para um quente. Com isso, demonstramos o enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica.

Também a partir da definição de temperatura absoluta e da formulação

entrópica da segunda lei da termodinâmica, exploramos o funcionamento de máquinas térmicas e demonstramos o enunciado de Kelvin para a segunda lei. Da mesma forma demonstramos o teorema de Carnot, que diz que o rendimento máximo de uma máquina é obtido com uma máquina reversível. Mostraremos ainda que este rendimento máximo é dado por $\eta = 1 - T_{frio}/T_{quente}$.

Passando da temperatura para a pressão, discutimos como esta última pode ser expressa a partir da relação entre entropia e volume, num procedimento análogo ao da definição de temperatura a partir dos conceitos de entropia e energia interna. Em particular mostramos que o princípio do aumento da entropia leva à condição de equilíbrio mecânico (equilíbrio de pressões).

No caso de um gás ideal, um cálculo simples e acessível a alunos do ensino médio permite encontrar a dependência da entropia com o volume. Com isso, a equação de estado do gás ideal $pV = NkT$ é facilmente calculada, demonstrando que a pressão nesse tipo de gás é essencialmente um efeito entrópico. Um cálculo mais elaborado, talvez não acessível a alunos do ensino médio, mas aplicável em cursos introdutórios de nível superior, relaciona a entropia de um gás monoatômico ideal à sua energia interna e leva à relação entre a temperatura e a energia cinética média dos átomos.

Uma aplicação semelhante à do gás ideal é feita à “borracha ideal”, um modelo simples que descreve muitas das propriedades de uma fita elástica. Um cálculo similar ao do gás ideal permite obter a entropia como função do comprimento da fita e, com isso, descrever as surpreendentes propriedades termodinâmicas desse sistema.

É claro que as aplicações do conceito estatístico de entropia não se esgotam nos exemplos citados acima e muitas delas seriam de interesse para o ensino médio ou cursos básicos de física. Entretanto, consideramos que os temas tratados nesta dissertação já são suficientes para um teste dessa abordagem em cursos introdutórios de física térmica.

Acreditamos que uma abordagem estatística como a que estamos sugerindo permite explicar fenômenos térmicos a partir de um ponto de vista mais simples para os alunos. É um fato que os estudantes costumam preferir modelos microscópicos para explicar fenômenos térmicos. Um exemplo disso

é dado pelo estudo de Cárdenas e Lozano, *Explicaciones de procesos termodinámicos a partir del modelo corpuscular: una propuesta didáctica* [40], no qual os alunos respondem a questões sobre expansão de gases ideais. A maioria dos alunos adotam modelos microscópicos em suas respostas, sem utilizar a equação de estado $pV = nRT$, a primeira lei da termodinâmica ou outros tratamentos macroscópicos.

É importante ressaltar que a abordagem microscópica não exclui os conceitos macroscópicos ensinados tradicionalmente. Na verdade, o que se espera é uma abordagem unificada, mostrando que pontos de vista macroscópicos e atomísticos são complementares. Afinal, todo sistema macroscópico é constituído por partículas atômicas [15].

Capítulo 3

A Segunda Lei da Termodinâmica

3.1 A Seta do Tempo

A cada dia que passa ficamos um pouco mais velhos. Nunca voltamos ao passado para repetir exatamente um dia que já vivemos. Sabemos que o tempo segue um sentido, ele sempre vai do passado para o futuro. Mas, por que isso ocorre? Quais leis da física explicam essa “propriedade” do tempo? Há alguma explicação para isso?

A figura 3.1 é uma fotografia estroboscópica. Olhando para a imagem, qualquer pessoa pode identificar a sequência cronológica do movimento. Sabemos intuitivamente que o movimento se inicia no trampolim e termina na piscina; é altamente improvável que nessa sequência de imagens a pessoa tenha saído da água e finalizado seu movimento em pé sobre o trampolim.

Muitos fenômenos do nosso dia a dia nos permitem reconhecer facilmente o sentido da passagem do tempo. Esses fenômenos são chamados de *irreversíveis*. Se não fosse assim, pipoca viraria milho e galinhas virariam pintinhos. O tempo segue um sentido único, definindo passado e futuro. Sendo a irreversibilidade um aspecto tão geral do nosso dia a dia, seria de se esperar que existisse uma lei fundamental da física, válida para qualquer tipo de sistema, que explicasse isso. Entretanto, as leis físicas mais fundamentais, aquelas que descrevem as interações entre as partículas e campos que conhecemos, não



Figura 3.1: Imagem estroboscópica de um salto de trampolim.

distinguem passado de futuro.¹

Tomemos como exemplo o movimento de um planeta em torno de uma estrela, que é bem descrito pelas leis de Newton da mecânica e da gravitação. Considerando o planeta e a estrela como partículas, não há nenhum sentido privilegiado para a passagem do tempo. Uma foto estroboscópica da órbita do planeta não permitiria identificar o sentido da rotação deste em torno da estrela.

Podemos pensar também na colisão elástica de dois átomos. Se pudéssemos filmar essa colisão e passássemos o filme de trás para frente, ainda assim a cena faria sentido, sem nenhuma estranheza que permitisse identificar a troca. Entretanto, quando um copo de vidro quebra após cair no chão a natureza irreversível desse processo fica evidente, embora ele seja o resultado de colisões atômicas em princípio reversíveis. Mesmo a primeira lei da termodinâmica não ajuda nesse caso. Podemos nos basear no princípio da conservação de energia para afirmar que ao longo da queda o copo perdeu energia potencial gravitacional e ganhou energia cinética até que, no impacto, essa energia cinética foi convertida em energia dos fragmentos e

¹As interações fracas, na verdade, distinguem passado de futuro. Porém isso não leva à irreversibilidade encontrada nos fenômenos cotidianos.

corpos vizinhos. Não há nada na primeira lei que impeça esses processos de ocorrerem no sentido contrário, desde que a energia seja conservada. A lei não contempla a dificuldade de se juntar os cacos de vidro e torná-los novamente copo sobre a pia.

A seta do tempo coloca, portanto, duas questões que devem ser respondidas:

- Por que os fenômenos à nossa volta são irreversíveis?
- Porque essa irreversibilidade não aparece em sistemas “pequenos” (com poucas partículas)?

Para entender melhor essas questões é preciso conhecer os conceitos de microestado, macroestado e multiplicidade, que serão apresentados nas próximas seções.

3.2 Macroestado e Microestado: Jogo de Dados

Os conceitos de microestado e macroestado estão relacionados com o grau de detalhe com que se descreve um sistema. Para compreender de forma mais simples o significado de microestado e macroestado, vamos considerar o lançamento de dois dados de seis lados.

Para um único dado temos seis resultados possíveis e igualmente prováveis, considerando que os dados não são viciados. Somando os resultados dos dois dados, teremos 11 valores possíveis, de 2 a 12. Entretanto, esses valores não são igualmente prováveis. A figura 3.2 mostra isso; alguns resultados são mais facilmente obtidos do que outros, pois existem mais formas de se chegar a eles. Por exemplo, existem 6 maneiras diferentes da soma resultar em 7 e apenas uma maneira desse resultado ser 12.

Temos então 36 (6×6) maneiras diferentes dos dois dados caírem, ilustradas pelos pares mostrados na figura 3.2. Cada uma dessas maneiras representa o que chamaremos de um *microestado*, ou seja, a descrição mais detalhada possível do resultado de um lançamento dos dois dados: qual o

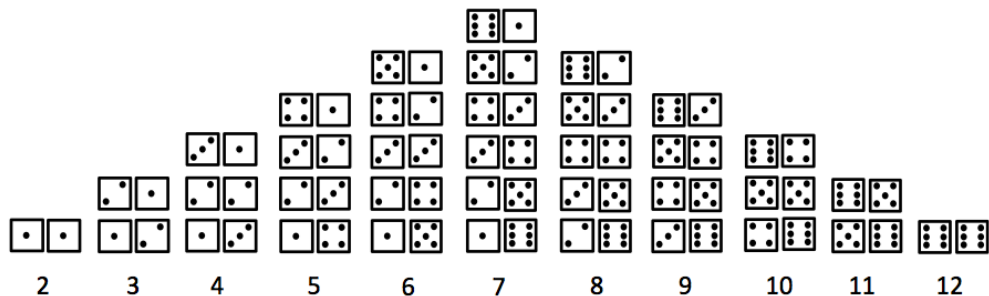


Figura 3.2: Possíveis resultados de jogo com dois dados. Os pares de dados representam microestados e os números (somadas) são os macroestados.

resultado do primeiro dado e qual o resultado do segundo dado. No jogo de dados normalmente não estamos interessados no resultado individual de cada dado, só precisamos conhecer a soma deles. Nesse caso, o valor da soma especifica o *macroestado* do sistema. Por exemplo, o macroestado correspondente ao valor 10 da soma pode ser obtido com três microestados diferentes: 6 e 4, 5 e 5, e 4 e 6 (veja a coluna 10 na figura 3.2). Note que a descrição do microestado envolve a identificação do primeiro e segundo dados: 6 e 4 é um microestado diferente de 4 e 6.

Uma representação equivalente à da figura 3.2 está mostrada na figura 3.3 (esta representação parece ser a preferida pelos professores de matemática). A figura mostra os 36 microestados possíveis e equiprováveis, etiquetados pelo macroestado correspondente. Vemos novamente que alguns macroestados aparecem mais frequentemente do que outros. Por exemplo, o macroestado correspondente à soma 10 aparece 3 vezes, com já vimos.

Num sistema físico mais típico, como um objeto macroscópico composto por muitas partículas, o microestado especificaria a posição e velocidade de cada partícula individualmente. Já o macroestado seria dado pelo volume, temperatura e outras grandezas macroscópicas necessárias para descrever a situação desse objeto.

+	•	• •	• • •	• • • •	• • • • •	• • • • • •
•	2	3	4	5	6	7
• •	3	4	5	6	7	8
• • •	4	5	6	7	8	9
• • • •	5	6	7	8	9	10
• • • • •	6	7	8	9	10	11
• • • • • •	7	8	9	10	11	12

Figura 3.3: Possíveis resultados de jogo com dois dados. Cada quadro identifica um microestado, etiquetado pelo macroestado correspondente. As três maneiras diferentes de se obter soma igual a 10 estão destacadas.

3.3 Cara ou Coroa?

Microestados e macroestados também aparecem num jogo de cara ou coroa. Se a moeda não é viciada, ao jogá-la teremos iguais probabilidades de obter cara ou coroa (50% de chance para cada um dos resultados, desprezando a possibilidade de a moeda equilibrar-se na posição vertical). Podemos dizer que a moeda é um sistema de dois estados (cara ou coroa) e que eles são igualmente prováveis. Da mesma forma, se utilizarmos uma segunda moeda, esta também terá dois estados equiprováveis (cara ou coroa). Jogando as duas moedas teremos quatro resultados possíveis: cara e cara, cara e coroa, coroa e cara, coroa e coroa. Como esses resultados são igualmente prováveis, teremos uma probabilidade de 25% para cada um deles, como apresentado na tabela 3.1.

Os microestados do sistema de duas moedas são as quatro configurações mencionadas acima e mostradas na tabela 3.1. Conhecendo o microestado sabemos qual é a face visível de cada uma das moedas. Mas, vamos supor que não nos interessa ter uma descrição tão detalhada das moedas e que precisamos saber apenas quantas delas deram coroa. Nesse caso, teríamos apenas três resultados possíveis para uma jogada: nenhuma coroa, uma coroa e duas coroas. Esses são os nossos macroestados, e eles não seriam equiprováveis.

Moeda 1	Moeda 2	Probabilidade
Cara	Cara	1/4
Cara	Coroa	1/4
Coroa	Cara	1/4
Coroa	Coroa	1/4

Tabela 3.1: Resultados de cara ou coroa jogado com duas moedas: as quatro configurações são igualmente prováveis.

A probabilidade de obter duas coroas é 25%, pois a esse macroestado só corresponde um microestado dos quatro possíveis. Pelo mesmo raciocínio, a probabilidade do resultado ser nenhuma coroa (ou seja, duas caras) também é 25%. Já a probabilidade de encontrar apenas uma coroa é 50%, pois a esse macroestado correspondem dois microestados (cara e coroa, coroa e cara). A tabela 3.2 mostra os macroestados e suas respectivas probabilidades.

Macroestado	Probabilidade
Nenhuma coroa	1/4
Uma coroa	$1/4 + 1/4 = 1/2$
Duas coroas	1/4

Tabela 3.2: Resultados de cara ou coroa com duas moedas, num jogo em que apenas o número de coroas é relevante. As probabilidades dos resultados (os macroestados) não são iguais.

3.4 Multiplicidade

Quando discutimos o jogo de dados, vimos que é mais provável encontrar a soma igual a 7 do que 12. A explicação para isso foi a de que existem seis maneiras diferentes de se obter a soma 7 e apenas uma forma de se chegar a 12. Encontramos algo semelhante no jogo de cara e coroa com duas moedas. É mais provável encontrar uma coroa do que nenhuma porque existem duas maneiras de se chegar ao primeiro resultado e apenas uma de se obter o segundo. Nos dois exemplos, é fácil perceber que probabilidade

de se encontrar um determinado macroestado é proporcional ao número de microestados que podem ser associados a esse macroestado. A esse número de microestados chamamos de *multiplicidade* do macroestado. Representaremos a multiplicidade pela letra grega Ω .

Falar em duas moedas, ou dois dados, para introduzir as ideias de microestado, macroestado e multiplicidade pode ser conveniente, mas esses não são sistemas físicos muito interessantes. Entretanto, eles fornecem uma base para a discussão de sistemas mais importantes do ponto de vista termodinâmico.

Dando um passo nesse sentido vamos estudar um gás ideal, ainda que num modelo bem simplificado [41]. Vamos considerar um sistema de partículas de dimensões desprezíveis no interior de um recipiente que tem dois lados, “esquerdo” e “direito”, de igual volume. A probabilidade de uma das partículas ser encontrada na metade da direita desse recipiente é igual à probabilidade dela ser encontrada no lado esquerdo. No modelo que discutiremos, cada partícula tem apenas duas “posições”: esquerda ou direita. Iremos ignorar por enquanto a variação contínua das posições e as velocidades que deveriam ser consideradas em uma descrição mais realista. Nessa análise cada partícula se comporta como se fosse uma moeda; em vez de cara ou coroa temos esquerda ou direita.

Da mesma forma que nos exemplos anteriores, um microestado desse gás é determinado pela especificação do lado do recipiente em que se encontra cada partícula, ou seja, pela descrição mais detalhada possível (dentro do modelo) da configuração do sistema. Já o macroestado será dado pelo número de partículas que está de cada lado, uma descrição menos detalhada do que a de um microestado porém mais útil do ponto de vista macroscópico.

Por exemplo, em um recipiente com apenas uma partícula há dois microestados igualmente prováveis: partícula do lado esquerdo ou partícula do lado direito. A figura 3.4 ilustra essas configurações. Note que não há uma barreira física entre os dois lados do recipiente; na figura, a linha divisória marca apenas a fronteira entre as duas metades. Nesse caso (não muito interessante do ponto de vista termodinâmico), os macroestados coincidem com os microestados e portando também são equiprováveis.

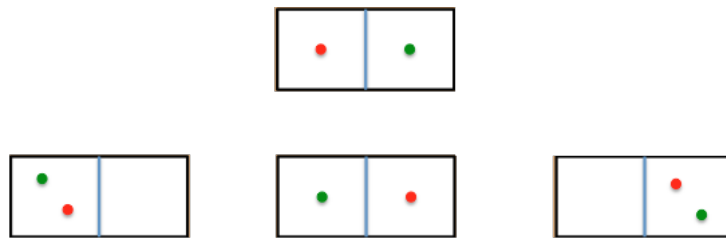
Com duas partículas, temos uma situação um pouco mais interessante



Figura 3.4: Microestados de uma única partícula num recipiente. Nesse caso os macroestados (se insistirmos em falar neles) coincidem com os microestados.

que a anterior. Como no caso das duas moedas, temos quatro microestados igualmente prováveis e três macroestados que ocorrem com diferentes probabilidades. As configurações correspondentes a esses microestados e macroestados estão mostradas na figura 3.5. Acima de cada macroestado estão os microestados associados a ele. A figura 3.5 também mostra as multiplicidades dos macroestados, facilmente encontradas contando as “caixinhas” sobre o cada um desses estados.

Microestados:



Macroestados:

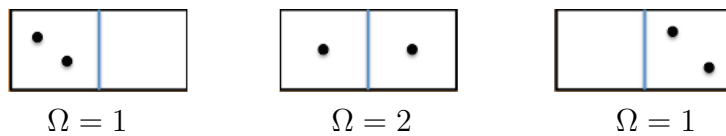


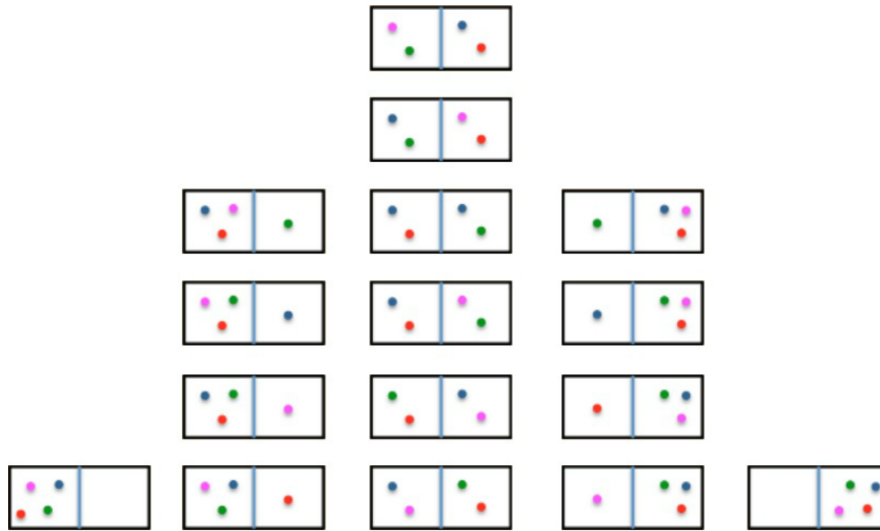
Figura 3.5: Microestados e macroestados de um sistema de duas partículas. As multiplicidades Ω dos macroestados estão indicadas.

A multiplicidade do macroestado com uma partícula de cada lado é $\Omega = 2$, enquanto a dos macroestados com as duas partículas do mesmo lado é $\Omega = 1$. Por essa razão, nesse caso é duas vezes mais provável encontrar as partículas

uniformemente distribuídas do que concentradas em um determinado lado.

No caso de quatro partículas, os microestados, macroestados e multiplicidades estão mostrados na figura 3.6. A situação é semelhante à encontrada com duas partículas, com uma diferença importante: agora a multiplicidade do macroestado em que as partículas estão uniformemente distribuídas é seis vezes maior (não apenas duas vezes maior) que a do macroestado com todas as partículas de um certo lado.

Microestados:



Macroestados:

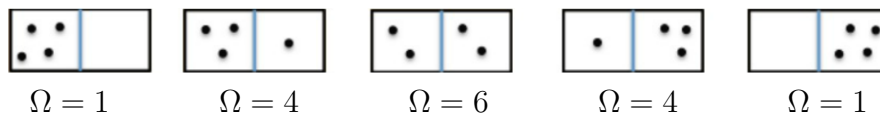


Figura 3.6: Microestados, macroestados e multiplicidades para um sistema de quatro partículas.

Vimos nesses exemplos que a multiplicidade depende do número total de partículas e de quantas estão em cada parte do recipiente. O cálculo da multiplicidade para o caso geral de N partículas, das quais n estão em um dos lados (o esquerdo, digamos), pode ser realizado com a análise combinatória do ensino médio. A multiplicidade nada mais é que o número de maneiras

diferentes de escolher n partículas (as que ficarão do lado esquerdo) de um total de N partículas, ou seja, é a combinação $C(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$. Portanto, a multiplicidade de um macroestado de um sistema de N partículas em que n estão num dos lados (como mostrado na figura 3.7) é dada por

$$\Omega(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (3.1)$$

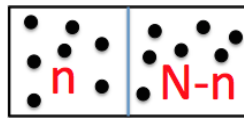


Figura 3.7: N partículas, das quais n ocupam o lado esquerdo do recipiente e $N - n$ o lado direito.

Uma forma simples de se calcular as multiplicidades dadas pela equação (3.1) é construindo o triângulo de Pascal, uma propriedade das combinações $C(N, n)$ bem conhecida no ensino médio. Um triângulo de Pascal com N variando de 1 a 18 está mostrado na figura 3.8 (o número n muda ao longo de uma das linhas e N aumenta do topo para a base do triângulo). Analisando o triângulo linha a linha vemos que, à medida que N aumenta, a multiplicidade dos macroestados em que as partículas estão uniformemente distribuídas pelo recipiente ($n \approx N/2$) torna-se muitíssimo maior que a multiplicidade dos macroestados em que as partículas concentram-se em um dos lados ($n \approx 0$ ou $n \approx N$). Por exemplo, para $N = 18$, a última linha mostrada na figura 3.8, a multiplicidade do macroestado com $n = N/2$ é $\Omega = 48.620$, quase 50 mil vezes maior que a multiplicidade do macroestado correspondente a $n = 0$. Se somarmos a esse número a multiplicidade dos estados com $n = N/2 \pm 1$ e $n = N/2 \pm 2$ encontraremos cerca de 200 mil microestados. O número total de microestados de um sistema de N partículas é 2^N , o que dá cerca de 260 mil. Portanto, para $N = 18$ os macroestados próximos à distribuição uniforme de partículas correspondem à grande maioria dos microestados acessíveis ao sistema.

É importante notar que $N = 18$ não é um número grande, pelo menos se

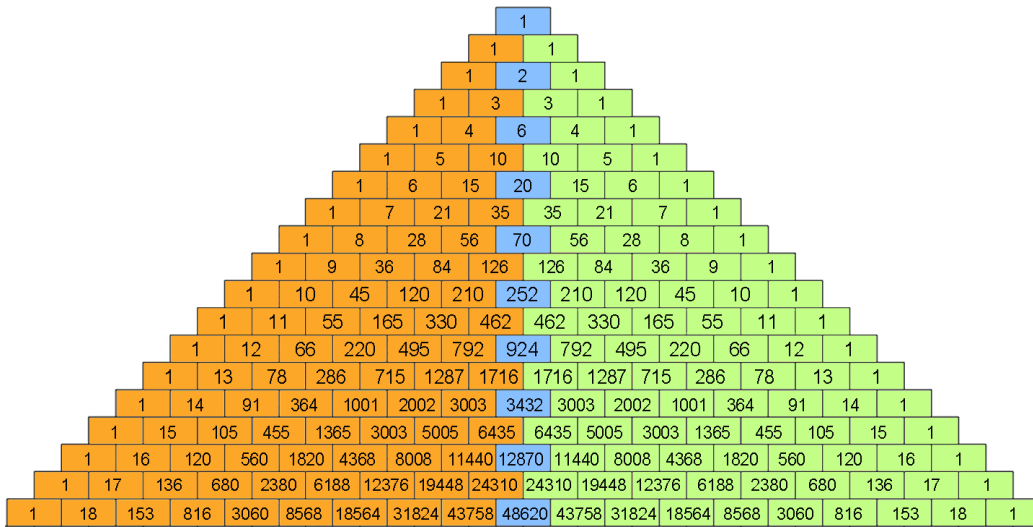


Figura 3.8: Triângulo de Pascal

comparado ao número de moléculas encontradas em uma quantidade típica de gás, que é da ordem de 10^{23} . O triângulo de Pascal não é uma grande ajuda em casos dessa magnitude, mas é possível mostrar que para esses números a imensa maioria (na verdade, a quase totalidade) dos microestados acessíveis correspondem à uma distribuição praticamente homogênea de partículas pelo recipiente.

3.5 A Origem da Irreversibilidade

O estudo sobre microestados, macroestados e multiplicidade nos permite agora compreender a origem da seta do tempo. Um exemplo tradicional de processo irreversível é a chamada expansão livre de um gás. Imaginemos um recipiente dividido em duas partes iguais por uma parede. Um gás ocupa uma dessas partes e a outra está vazia. Se a divisória entre os dois lados for removida, todos sabemos que o gás fluirá para a metade vazia até ocupar uniformemente todo o recipiente, atingindo o que chamamos de estado de *equilíbrio*. Esse é um exemplo padrão de irreversibilidade porque, afinal, ninguém diria que o gás pode voltar espontaneamente a ocupar uma metade do recipiente deixando um vácuo na outra.

Para entender a causa dessa irreversibilidade, vamos retornar ao modelo simples de gás da seção anterior. O estado inicial do sistema, no momento da retirada da parede, corresponde a todas as partículas em um dos lados do recipiente. A multiplicidade desse macroestado é $\Omega = 1$, como vimos nos exemplos que discutimos. Já o estado de equilíbrio, que corresponde a macroestados com distribuição homogênea de partículas, tem multiplicidade imensamente maior ($\Omega \gg 1$). A irreversibilidade surge porque é muito mais fácil ir de um macroestado de baixa multiplicidade (e portanto pouco provável) para um de alta multiplicidade (muito provável) do que realizar espontaneamente o caminho inverso. Se o número de partículas for muito grande, ou seja, se o sistema for macroscópico, será praticamente obrigatório ir para o estado de equilíbrio e praticamente impossível sair dele. A figura 3.9 ilustra essa relação entre a seta do tempo e o aumento da multiplicidade em sistemas macroscópicos. É importante notar que nossa explicação mostra que a seta do tempo é um efeito estatístico, causado pelo fato de vivermos num mundo com muitas partículas. Num mundo microscópico, com poucas partículas, é possível e comum encontrarmos processos reversíveis.

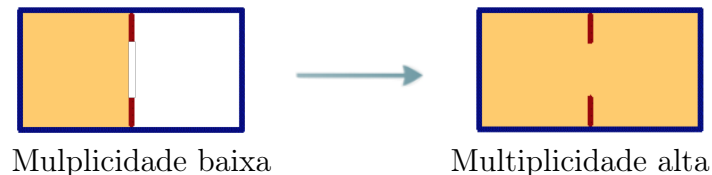


Figura 3.9: Expansão livre de um gás. Em um sistema com muitas partículas, é muitíssimo provável (obrigatório) a evolução de baixa multiplicidade para alta multiplicidade e pouquíssimo provável (impossível) uma evolução de alta multiplicidade para baixa multiplicidade. A seta do tempo está indicada na figura.

Desse ponto de vista estatístico, o estado de equilíbrio corresponderá ao macroestado de maior multiplicidade do sistema. Chegamos com isso a um enunciado da segunda lei da termodinâmica: *a multiplicidade de um sistema isolado nunca diminui*. Nas palavras de Ludwig Boltzmann, o responsável pela solução estatística da questão da seta do tempo:

“Na maioria dos casos o estado inicial será um estado muito im-

provável. A partir dele o sistema evolui rapidamente para estados mais prováveis até finalmente atingir o estado mais provável, isto é, o estado de equilíbrio térmico.” [42, p. 1975]

Ou ainda,

“O sistema de partículas sempre evolui de um estado improvável para um estado provável.” [42, p. 1975]

3.6 Irreversibilidade na Sala de Aula

Os conceitos de microestado e macroestado e a origem da irreversibilidade podem ser explorados em atividades práticas com os alunos. Um primeiro exemplo é pedir para que cada aluno lance uma moeda para cima e anote o resultado (cara ou coroa). Após verificar o número total de caras e coroas, discute-se a probabilidade de todas as moedas caírem com a cara (ou a coroa) voltada para cima, e como esta probabilidade depende do número de moedas lançadas. Em turmas grandes, um subgrupo dos alunos pode ser considerado para lançar um número pequeno de moedas. Em turmas pequenas, os alunos podem lançar mais de uma moeda no caso de grandes números.

Uma montagem simples que pode substituir ou complementar a primeira atividade está apresentada na referência [29]. Para a prática, o professor deve levar para sala de aula algumas bolinhas de gude (40, por exemplo para cada *kit*) e uma caixa (com uma tampa removível) dotada de uma divisória com uma fenda central que permita a passagem das bolinhas uma a uma, como apresentado na figura 3.10. Coloca-se uma certa quantidade de bolinhas em uma das metades (esquerda ou direita) da caixa, que em seguida é tampada e agitada. Ao abri-la, conta-se o número de bolinhas em cada um dos lados. Pode-se tampar, agitar e abrir a caixa sucessivas vezes e verificar se o número de bolinhas em um dos lados se torna muito maior que o número de bolinhas do outro lado. Fazendo essa experiência com números diferentes de bolinhas, pode-se discutir a reversibilidade de sistemas pequenos.

Outra proposta prática também de baixo custo e de simples confecção é descrito na referência [28]. Para essa atividade são utilizadas uma garrafa



Figura 3.10: Material e montagem da caixa para atividade em sala de aula [29].

PET, uma pequena mangueira de borracha transparente e algumas bolinhas de gude de duas cores diferentes (metade delas preta e a outra metade transparente, por exemplo). Para a atividade, fecha-se uma das extremidades da mangueira, introduz-se as bolinhas na mangueira de modo que as bolinhas de mesma cor fiquem juntas e conecta-se a mangueira ao gargalo da garrafa. Com a montagem pronta, agita-se o sistema de modo que todas as bolinhas saiam da mangueira e depois retornem para ela. Estuda-se, então, o número de configurações possíveis e a probabilidade de se obter novamente as bolinhas agrupadas por cores, como foram organizadas inicialmente. Os materiais utilizados e a montagem da garrafa e mangueira estão apresentados da na figura 3.11.



Figura 3.11: Material e montagem de experimento com garrada PET, mangueira e bolinhas de gude [28].

Espera-se com essas atividades que o aluno compreenda melhor a origem da irreversibilidade e a condição de que esse princípio, por estar associado a uma argumentação estatística, é valido somente para sistemas com grande número de partículas.

3.7 Entropia

Uma característica da multiplicidade é que para um sistema composto por dois subsistemas (1 e 2) de multiplicidades Ω_1 e Ω_2 , a multiplicidade é determinada pelo produto $\Omega_1 \times \Omega_2$. Ou seja, a multiplicidade não é uma grandeza aditiva: a multiplicidade da soma não é a soma das multiplicidades. Esse “problema” é resolvido pela introdução de uma nova grandeza, a *entropia*, representada pela letra S e definida como

$$S = k \ln \Omega, \quad (3.2)$$

onde k é a constante de Boltzmann, introduzida nessa definição por razões históricas ($k \approx 1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

O logaritmo torna a entropia uma grandeza aditiva (ou extensiva, como se diz na termodinâmica). Para um sistema composto por dois subsistemas de entropias $S_1 = k \ln \Omega_1$ e $S_2 = k \ln \Omega_2$ (figura 3.12), a entropia total é a

soma das entropias de cada parte:

$$\begin{aligned}
 S_{Total} &= k \ln \Omega_{Total} \\
 &= k \ln(\Omega_1 \times \Omega_2) \\
 &= k(\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2) \\
 &= S_1 + S_2
 \end{aligned}$$

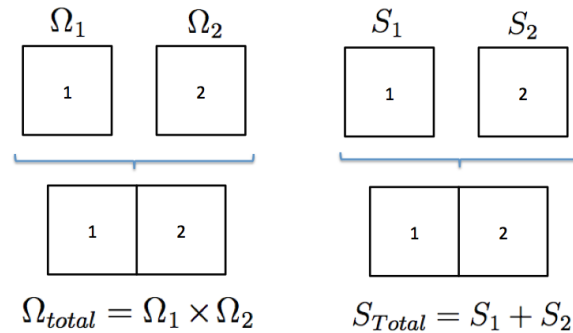


Figura 3.12: A multiplicidade e entropia de um sistema composto. A entropia é uma grandeza aditiva (extensiva), ao contrário da multiplicidade.

Além dessa propriedade, é importante ressaltar que a entropia é sempre positiva, já que $\Omega \geq 1$. Ela também é uma função crescente da multiplicidade, ou seja, se a multiplicidade nunca é reduzida num sistema isolado, o mesmo ocorre para entropia. Isso nos leva a reescrever a segunda lei da termodinâmica da seguinte forma:

A entropia de um sistema isolado nunca diminui.

Esta é uma das formulações canônicas da segunda lei da termodinâmica. Nenhuma outra lei física define um sentido para a passagem do tempo como essa lei. Como vimos, as leis microscópicas da física não distinguem passado de futuro. Dizer que a entropia de um sistema isolado nunca diminui significa afirmar que ela aumenta ou permanece constante. Se a entropia aumentar

durante o processo, este não pode ser revertido, pois isso violaria a segunda lei. Processos desse tipo são ditos *irreversíveis*, caracterizados por $\Delta S > 0$. Se a entropia permanecer constante no processo ($\Delta S = 0$), este pode ser revertido sem violar a segunda lei. Muito naturalmente, processos como esse são ditos *reversíveis*.

Capítulo 4

Entropia, Energia e Temperatura

Já vimos como a noção de entropia (ou multiplicidade) levou à explicação da seta do tempo e à segunda lei da termodinâmica. Discutiremos agora o que acontece quando combinamos os conceitos de energia e entropia. Veremos que isso leva a uma compreensão mais profunda do que seja temperatura e a uma nova formulação da segunda lei.

4.1 O Conceito de Temperatura

Temperatura é um dos conceitos mais fundamentais da termodinâmica e também um dos mais difíceis de se compreender e definir. Uma abordagem típica no ensino médio é a apresentada por Hewitt em seu livro *Física Conceitual* [43, p. 268]: “a quantidade que informa quão quente ou frio é um objeto em relação a algum padrão é chamada temperatura”. Essa descrição retrata o quão difícil é definir precisamente temperatura (o que é “algum padrão?”). Uma formulação mais cuidadosa é dada pela definição operacional (ou termométrica): “temperatura é o que você mede com um termômetro” [13, p. 1]. Essa definição obviamente não favorece a compreensão do conceito de temperatura, na medida em que depende de uma escolha mais ou menos arbitrária do que seja um termômetro.

A temperatura também é associada à propriedade fundamental dos sistemas termodinâmicos de atingirem o equilíbrio após contato térmico: “tem-

peratura é a coisa que se torna igual para dois objetos, após eles ficarem em contato por tempo suficiente” [13, p. 1]. Nesse contexto, contato (térmico) significa que os objetos podem trocar energia espontaneamente na forma de calor. Isso leva a uma caracterização da temperatura em função dessa troca [13, p. 3]:

“Temperatura é uma medida da tendência de um objeto dar espontaneamente energia ao entorno. Quando dois objetos estão em contato térmico, o corpo que tende a perder espontaneamente energia possui a maior temperatura.”

A caracterização da temperatura a partir do equilíbrio térmico está na base da noção de termômetro, mas não ajuda a escolher uma substância ou escala termométrica, ou seja, não resolve a ambiguidade inerente à definição operacional.

Em cursos introdutórios de física é comum associar o conceito de temperatura ao grau de agitação das partículas de um corpo. Afirmativas típicas são que “podemos considerar a temperatura de um corpo como a medida do grau de agitação de suas moléculas” [24, p. 3]. Essa ideia de temperatura está ligada à teoria cinética dos gases, na qual agitação térmica é entendida como energia cinética média das partículas, $\langle E_{cin} \rangle$, e demonstra-se que essa energia é diretamente proporcional a temperatura:

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2}kT. \quad (4.1)$$

Entretanto, essa relação aplica-se apenas a gases ideais. Ela não é válida em líquidos e sólidos; nesses casos a relação entre a energia média das moléculas e a temperatura é mais complicada e varia de substância para substância, o que novamente implica numa ambiguidade termométrica. Outro problema de associar temperatura à energia cinética de moléculas é que existem sistemas termodinâmicos que não são formados por átomos, mas podem possuir temperatura, como a radiação eletromagnética.

Na próxima seção discutiremos uma definição mais abrangente e menos ambígua de temperatura, que engloba as características apresentadas acima e nos permite explorar as consequências da segunda lei com grande facilidade.

4.2 Definição Termodinâmica de Temperatura

A entropia de um sistema termodinâmico é definida a partir do conceito de multiplicidade, ou seja, quantos microestados estão associados a um determinado estado macroscópico. Esse estado é caracterizado por quantidades igualmente macroscópicas como o volume V , o número de partículas N e a energia interna U . Como diferentes macroestados têm diferentes multiplicidades, a entropia deve ser uma função dessas variáveis, $S = S(U, V, N)$. Vamos supor, por hora, que o volume e o número de partículas estão fixos, de modo que podemos pensar na entropia como função apenas da energia interna, $S = S(U)$. Uma relação típica entre a entropia e a energia está ilustrada no gráfico da figura 4.1.

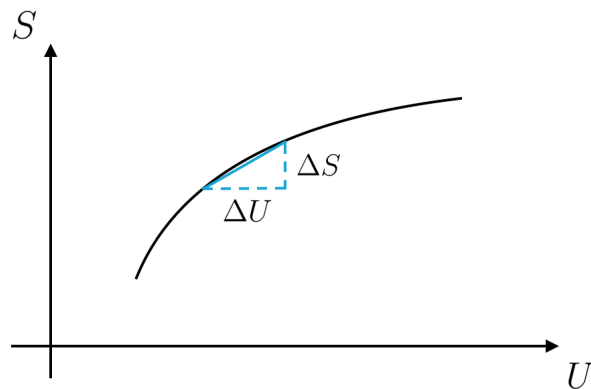


Figura 4.1: Gráfico típico da entropia S em função da energia interna U de um sistema termodinâmico. A temperatura T é dada pela inclinação da curva: $1/T = \Delta S/\Delta U$.

A definição termodinâmica da temperatura absoluta T é

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U} \quad (4.2)$$

onde ΔU é uma pequena variação da energia interna e ΔS é a correspondente mudança na entropia. Essas variações estão mostradas na figura 4.1. A

definição é equivalente a dizer que

$$T = \frac{\Delta U}{\Delta S}, \quad (4.3)$$

embora essa forma seja menos usada pois é mais comum trabalharmos com a função $S(U)$ do que com sua inversa [13, p. 88].

A definição mais formal da temperatura, que deve ser evitada no ensino médio, é feita a partir da derivada da entropia em relação à energia, mantidos constantes o volume e número de partículas (e qualquer outra grandeza que possa caracterizar o macroestado):

$$\frac{1}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial U} \right)_{N,V}. \quad (4.4)$$

Uma aplicação importante desses conceitos pode ser realizada no caso dos sistemas conhecidos como *reservatórios térmicos*. Estes são definidos como sistemas tão grandes que podem perder ou ganhar calor sem alteração de sua temperatura e de variáveis termodinâmicas como volume e número de partículas [4, p. 90]. Um reservatório térmico só interage termicamente com outros sistemas. Trocas de energia com um reservatório envolvem apenas transferências de calor, sem realização de trabalho.¹ Se o trabalho W é nulo, a primeira lei da termodinâmica nos permite afirmar que a variação da energia deve-se somente à troca de calor Q :

$$\Delta U = Q - W,$$

$$W = 0 \implies \Delta U = Q.$$

Então, a variação da entropia em um reservatório térmico pode ser escrita como

$$\Delta S = \frac{Q}{T}. \quad (4.5)$$

Deve-se notar que, como a temperatura do reservatório é constante, a expressão (4.5) pode ser utilizada para qualquer valor de Q , não apenas para

¹Esta última condição é importante uma vez que volume constante não implica necessariamente em trabalho nulo, como mostrado pelo experimento de Joule.

pequenas trocas de calor.

A definição termodinâmica nos permite caracterizar altas e baixas temperaturas da seguinte maneira. Para uma mesma variação de energia, teremos:

- pequenas variações de entropia em altas temperaturas;
- grandes variações de entropia em baixas temperaturas.

Como veremos, essa caracterização facilita muito a aplicação da segunda lei a uma variedade de sistemas.

4.3 Da Definição ao Conceito de Temperatura

Apresentamos a definição termodinâmica de temperatura com o argumento que esta seria mais abrangente que as definições usuais como “a coisa que é igual quando dois objetos estão em equilíbrio térmico” ou “a grandeza que indica a tendência de um corpo dar espontaneamente energia a outro”. Entretanto, essas propriedades são importantes e representam conceitualmente aquilo que chamamos de temperatura. Nesta seção, queremos mostrar que a definição termodinâmica leva naturalmente a essas características. Mais precisamente, queremos usar a definição termodinâmica para mostrar que as temperaturas de dois corpos são iguais no equilíbrio térmico e que, quando há contato térmico entre dois corpos com temperaturas inicialmente diferentes, o calor é transferido do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura. A coerência da definição termodinâmica com a relação entre agitação térmica e temperatura, expressa na equação (4.1), será deixada para um capítulo posterior. Um produto da discussão nesta seção será o enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica.

Começaremos pela questão do fluxo de calor. Vamos considerar um sistema isolado composto por dois objetos (1 e 2) em contato térmico. Por simplicidade vamos supor também que esses objetos são reservatórios térmicos, que a temperatura de 1 é maior que a de 2 ($T_1 > T_2$) e que uma quantidade positiva de calor Q passa de 1 para 2. Vimos ao final da seção 4.2 que, como a temperatura do objeto 1 é “alta”, a perda de uma energia Q

gera uma “pequena” diminuição na entropia. Por outro lado, o ganho dessa energia Q pelo corpo 2, de temperatura “baixa”, gera uma “grande” variação na entropia. Assim, a entropia total do sistema aumenta e esse processo está de acordo com a segunda lei da termodinâmica. A figura 4.2 descreve esse processo.

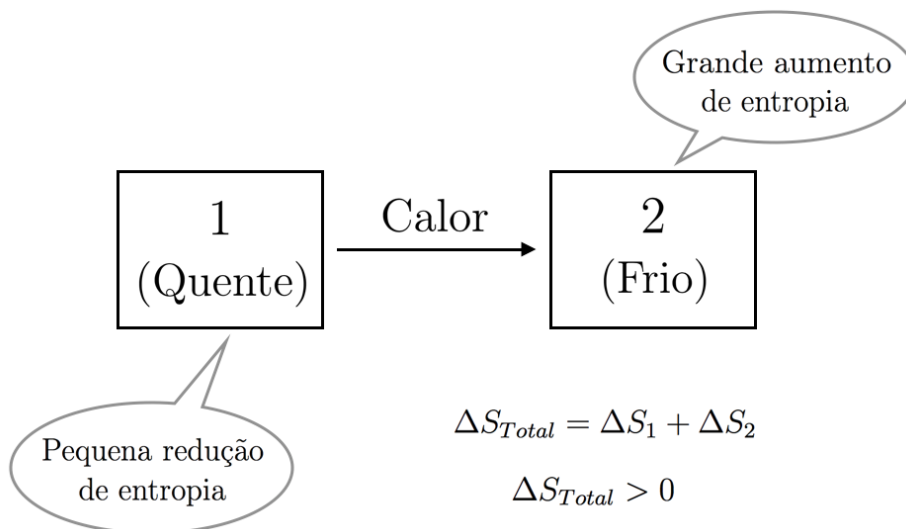


Figura 4.2: Sistema composto por dois objetos em contato térmico. A entropia total do sistema aumenta quando o calor flui de um corpo quente para um corpo frio.

Reproduzindo esse argumento matematicamente, teríamos que a variação da entropia do objeto 1 seria

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

onde o sinal de menos, que indica que a entropia diminuiu, vem do fato desse corpo perder energia ($\Delta U_1 = -Q$). Da mesma forma, a entropia do corpo 2 varia de

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}.$$

Essa variação é positiva pois o corpo ganha energia ($\Delta U_2 = Q$). Como

$T_1 > T_2$,

$$\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2}.$$

Devido a essa desigualdade, a variação da entropia do sistema total, dada por

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2}$$

será positiva:

$$\Delta S_{Total} > 0.$$

Assim, vemos que nossa definição de temperatura é consistente com o fato de que o calor flui do quente para o frio.

Consideremos agora o caso oposto, em que o corpo 2 perde uma quantidade de calor positiva Q para o corpo 1, como mostrado na figura 4.3. Como o corpo 2 é “frio”, sua entropia diminui muito. Já a entropia do corpo 1 aumenta pouco, pois este é “quente”. Assim, a entropia total diminuiria se calor passasse espontaneamente de um corpo frio para um quente. Portanto, esse processo é impossível.

Matematicamente, teremos

$$\begin{aligned}\Delta U_1 &= Q, \\ \Delta U_2 &= -Q,\end{aligned}$$

de forma que

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \frac{Q}{T_1}, \\ \Delta S_2 &= -\frac{Q}{T_2}.\end{aligned}$$

Como ainda temos que $T_1 > T_2$, mantém-se a desigualdade

$$\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2}.$$

Dessa forma a variação da entropia do sistema total será

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2}$$

que é negativa,

$$\Delta S_{Total} < 0,$$

um resultado incompatível com a segunda lei da termodinâmica, como já vimos acima, pois a entropia de um sistema isolado não pode diminuir. Logo, calor não passa espontaneamente de um corpo frio para um quente.

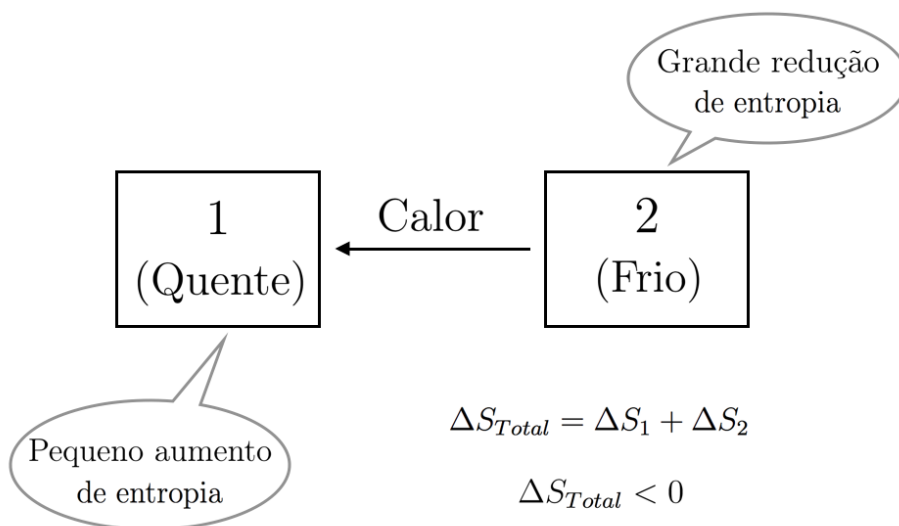


Figura 4.3: Sistema composto por dois objetos em contato térmico. A transferência espontânea de calor de um corpo frio para um corpo quente viola a segunda lei da termodinâmica.

A conclusão acima é, essencialmente, o enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica [6, p. 207]²

“É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.”

²Nas palavras do próprio Clausius [44, p. 86]: “Heat can never pass from a colder to a warmer body without some other change, connected therewith, occurring at the same time.”

Embora este enunciado tenha sido formulado empiricamente, vimos que ele tem uma demonstração simples a partir da formulação entrópica da segunda lei e da definição termodinâmica de temperatura.

Outro aspecto que a definição termodinâmica de temperatura deve contemplar é a condição de equilíbrio térmico. Vamos considerar novamente um sistema isolado formado por dois objetos, 1 e 2, de volumes constantes e em contato térmico. Já vimos que, se $T_1 > T_2$, calor fluirá espontaneamente de 1 para 2, aumentando a entropia do sistema total. Da mesma forma, se se $T_2 > T_1$, calor fluirá espontaneamente de 2 para 1 e a entropia também aumentará. Portanto, só haverá uma situação sem troca de calor, ou seja, de equilíbrio, aquela em que $T_1 = T_2$. Assim, dois corpos estarão em equilíbrio térmico se e somente se estiverem à mesma temperatura.

4.4 Desigualdade de Clausius

A discussão anterior nos mostrou que a definição termodinâmica de temperatura implica no enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica. Para chegar a esse resultado consideramos a variação de entropia de dois reservatórios térmicos quando uma dada quantidade de calor é trocada entre eles. Podemos também considerar o que ocorre quando a troca de calor se dá entre um reservatório térmico R e um sistema finito A , como representado na figura 4.4. O sistema A , diferentemente do reservatório R , pode realizar trabalho e passar por variações de temperatura. Vamos supor que A realiza trabalho sobre um terceiro sistema, X , cuja entropia não muda nesse processo (a entropia de A , no entanto, pode ser modificada). Por exemplo, X pode ser uma massa que é erguida ou baixada lentamente.

Considerando que o reservatório térmico cede uma quantidade de calor Q para o corpo A e que este realiza um trabalho W sobre o sistema X , podemos escrever que a variação de entropia total é

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_R + \Delta S_A + \Delta S_X.$$

A variação da entropia de X é, por hipótese, nula ($\Delta S_X = 0$). Já a variação

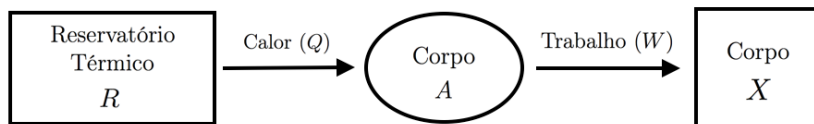


Figura 4.4: Um corpo A que troca calor com um reservatório térmico R e realiza trabalho sobre um sistema X .

de entropia do reservatório térmico é dada por

$$\Delta S_R = -\frac{Q}{T_R}.$$

Como entropia de um sistema isolado nunca diminui ($\Delta S_{Total} \geq 0$), podemos escrever que

$$-\frac{Q}{T_R} + \Delta S_A \geq 0.$$

Assim, para um sistema que recebe calor de uma fonte, podemos escrever que sua variação de entropia é

$$\Delta S_A \geq \frac{Q}{T_R}. \quad (4.6)$$

Esse resultado é conhecido como desigualdade de Clausius.

Se a troca de calor ocorrer de forma reversível, teremos $\Delta S_{Total} = 0$. Isso implica em

$$\Delta S_A = \frac{Q}{T_R} \quad (\text{processo reversível}).$$

É útil analisar esta equação do ponto de vista das variáveis termodinâmicas do sistema A . Para valores muito pequenos do calor trocado e do trabalho realizado no processo reversível, podemos supor que o processo se dá em duas etapas: I e II. Na primeira (I), o calor Q é transferido do reserva-

tório R para o sistema A sem que haja realização de trabalho e variação do volume de A . Na etapa II não há transferência de calor e A realiza trabalho sobre X e tem seu volume alterado. Essas duas etapas estão representadas na figura 4.5; note que em cada etapa o corpo A interage com apenas um dos sistemas auxiliares, ou R ou X .

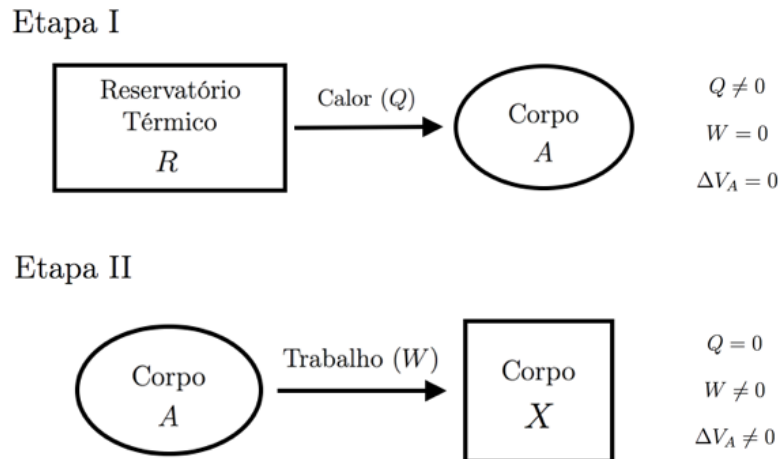


Figura 4.5: Divisão do processo mostrado na figura 4.4 em duas etapas. Na primeira o corpo A interage apenas com o reservatório térmico R , mantendo o volume constante. Na segunda, A interage apenas com o sistema X , realizando trabalho.

Na primeira etapa (I), onde apenas calor é trocado ($\Delta U_A = Q$) e o volume é constante ($\Delta V_A = 0$), temos da definição termodinâmica de temperatura que a variação da entropia de A é

$$\Delta S_A^{(I)} = \frac{Q}{T_A},$$

onde T_A é a temperatura inicial do corpo A . Como apenas R e A estão envolvidos nesta etapa a variação de entropia do sistema total, $\Delta S_{Total}^{(I)}$ será

igual à mudança de entropia do sistema $R + A$, dada por

$$\Delta S_{R+A}^{(I)} = \frac{Q}{T_A} - \frac{Q}{T_R}.$$

Para que o processo completo I+II seja reversível, a etapa I também deve ser reversível, ou seja, $\Delta S_{R+A}^{(I)} = 0$ e, portanto,

$$T_A = T_R.$$

Assim, uma troca de calor só é reversível se ocorrer entre sistemas de mesma temperatura (ou seja, em equilíbrio térmico). É claro que se T_A for exatamente igual a T_R não haverá troca de calor ($Q = 0$). Uma troca de calor reversível corresponde, na verdade, ao caso limite em que a diferença de temperaturas tende a zero. Uma discussão mais cuidadosa desse limite pode ser encontrada, por exemplo, em [46].

Na segunda etapa (II), o sistema A só interage com X , realizando trabalho e sofrendo variação de volume. Nessa etapa, a variação da entropia total corresponderá à do sistema $A + X$

$$\Delta S_{A+X}^{(II)} = \Delta S_A^{(II)} + \Delta S_X = \Delta S_A^{(II)},$$

já que $\Delta S_X = 0$. Assim como na primeira etapa, a transformação II deve ser reversível para que o processo completo I+II também o seja. Portanto,

$$\Delta S_{A+X}^{(II)} = \Delta S_A^{(II)} = 0.$$

Como a variação da entropia de A no processo completo será a soma das variações nas etapas I e II, temos finalmente que, *num processo reversível*,

$$\Delta S_A = \frac{Q}{T_A}. \quad (4.7)$$

Capítulo 5

Máquinas Térmicas

Uma máquina térmica utiliza o calor fornecido por uma fonte térmica quente para realizar trabalho. Como toda boa máquina, ela deve operar em ciclos que podem ser repetidos indefinidamente. Após cada um desses ciclos a máquina retorna ao seu estado (macroscópico) inicial. O estudo da eficiência dessas máquinas é um tema obviamente importante que, historicamente, está na origem da segunda lei da termodinâmica. Veremos neste capítulo como o conceito estatístico de entropia e a definição termodinâmica de temperatura facilitam a compreensão do funcionamento das máquinas térmicas. Um produto dessa discussão será mais um enunciado da segunda lei, proposto por Kelvin.

5.1 A Máquina Perfeita é Possível?

A primeira pergunta que poderíamos fazer sobre máquinas térmicas é se é possível construir uma máquina “perfeita”, que opere sem desperdício transformando todo o calor que recebe da fonte quente ao longo de um ciclo em trabalho. Na figura 5.1 temos a representação de uma dessas máquinas perfeitas. Nesse exemplo, o calor absorvido pela máquina é integralmente utilizado para suspender uma carga. Em outras palavras, o trabalho realizado pelo motor aumenta a energia potencial da massa erguida.

O rendimento (ou eficiência) η de uma máquina térmica é definido pela

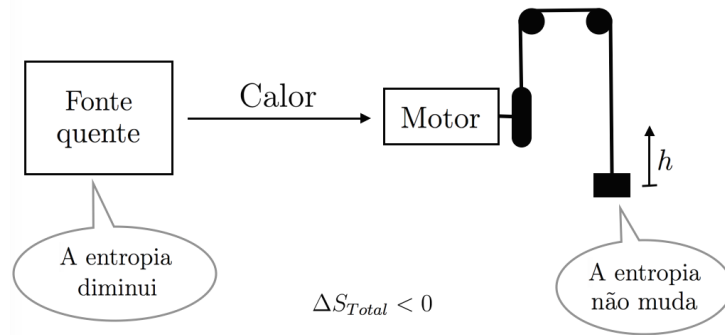


Figura 5.1: A máquina térmica “perfeita”. A fonte quente está à temperatura T_{quente} e cede calor a um motor responsável por erguer uma massa, sob ação de gravidade, até uma altura h . Esse motor viola a segunda lei da termodinâmica.

razão entre o trabalho realizado W e o calor positivo Q_{quente} recebido da fonte quente pelo motor:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{quente}}}. \quad (5.1)$$

Na máquina perfeita da figura 5.1, o rendimento é $\eta = 1$, já que $W = Q_{\text{quente}}$. Isso significa que 100% da energia “paga” (o calor Q_{quente} retirado da fonte) é utilizada para realizar o trabalho W desejado, ou seja, nada é desperdiçado.

Para saber se é possível construir essa máquina vamos analisar o que acontece com a entropia. Sabemos que $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ para um sistema isolado. Não deve ser diferente para o sistema formado pela fonte quente, o motor e a massa a ser levantada. A fonte quente é, por hipótese, um reservatório térmico e, portanto, a variação da entropia S_{quente} da fonte quente, após um ciclo do motor, é

$$\Delta S_{\text{quente}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

onde T_{quente} é a temperatura da fonte.

A variação da entropia S_{motor} do motor é nula após um ciclo, pois os

estados inicial e final do motor são os mesmos:

$$\Delta S_{\text{motor}} = 0.$$

Para a massa que está sendo erguida, a mudança de altura não altera sua entropia S_{massa} . Afinal, se a forma e a temperatura do corpo são mantidas, o número de maneiras de as partículas que o compõe se organizarem (a multiplicidade do macroestado do corpo) não se altera devido à mudança de altura. Se a multiplicidade é constante, não há variação de entropia e

$$\Delta S_{\text{massa}} = 0.$$

Então, para a entropia total do sistema teríamos

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{quente}} + \Delta S_{\text{motor}} + \Delta S_{\text{massa}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

ou seja,

$$\Delta S_{\text{total}} < 0,$$

o que viola a segunda lei da termodinâmica. A máquina perfeita não pode ser construída!

Este resultado coincide com o enunciado da segunda lei da termodinâmica proposto por Kelvin [6, p. 207]¹:

“É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.”

Se é impossível construir uma máquina térmica com rendimento 100%, somos levados à próxima pergunta: que máquinas seriam possíveis? A resposta

¹Kelvin formulou esse princípio de uma forma diferente [45]: “It is impossible, by means of inanimate material agency, to derive mechanical effect from any portion of matter by cooling it below the temperature of the coldest of the surrounding objects.” Numa nota de rodapé, entretanto, ele acrescenta que “If this axiom be denied for all temperatures, it would have to be admitted that a self-acting machine might be set to work and produce mechanical effect by cooling the sea or earth, with no limit but the total loss of heat from the earth and sea, or in reality, from the whole material world.”

será dada na próxima seção.

5.2 A Máquina Térmica Possível

A máquina perfeita viola a segunda lei da termodinâmica porque a variação da entropia em um ciclo é negativa ($\Delta S_{\text{total}} < 0$). Uma máquina térmica possível deve ter variação de entropia maior ou igual a zero ($\Delta S_{\text{total}} \geq 0$). Logo, o sistema deve ter pelo menos um elemento cuja entropia aumente. Um reservatório térmico de baixa temperatura pode fazer isso, pois já vimos que a pequenas temperaturas a entropia aumenta mais facilmente que a altas temperaturas. Assim, se parte do calor que retiramos da fonte quente for rejeitado para o reservatório frio, podemos ter um aumento da entropia total sem comprometer a capacidade de realizar algum trabalho. Essa máquina está representada na figura 5.2.

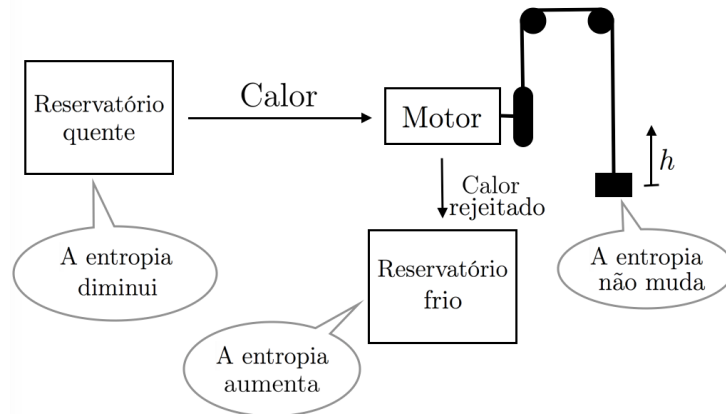


Figura 5.2: A máquina térmica possível. Parte do calor recebido da fonte quente é rejeitado para o reservatório frio, de modo que $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$.

Vamos chamar de Q_{quente} ao calor (positivo) que o motor recebe da fonte em um ciclo e Q_{frio} o calor (positivo) rejeitado para o reservatório frio. Pela primeira lei da termodinâmica, o trabalho W realizado pelo motor durante esse ciclo será

$$W = Q_{\text{quente}} - Q_{\text{frio}}. \quad (5.2)$$

Como a máquina deve realizar algum trabalho, devemos ter $W > 0$ e, portanto, $Q_{\text{quente}} > Q_{\text{frio}}$. Mas, apenas isso não basta: devemos ter $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$. A mudança da entropia do reservatório quente é

$$\Delta S_{\text{quente}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

e a do reservatório frio é

$$\Delta S_{\text{frio}} = \frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}},$$

onde T_{quente} e T_{frio} são as temperaturas dos reservatórios. Já vimos que em um ciclo a entropia do motor e da massa erguida não mudam, de modo que a variação da entropia total do sistema é

$$\Delta S_{\text{Total}} = \Delta S_{\text{quente}} + \Delta S_{\text{frio}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}} + \frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}}. \quad (5.3)$$

Como $\Delta S_{\text{Total}} \geq 0$, temos que

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}} \geq \frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}}, \quad (5.4)$$

o que é equivalente a

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}} \geq \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}. \quad (5.5)$$

Assim, uma máquina térmica que opere entre dois reservatórios de temperaturas diferente pode ser construída desde que a condição imposta pela segunda lei da termodinâmica, expressa nas desigualdades (5.4) ou (5.5), seja satisfeita.

Como uma máquina térmica necessariamente deve rejeitar uma parte do calor recebido da fonte quente, seu rendimento sempre será inferior a 100%. Para determinar o limite que a segunda lei impõe ao rendimento de máquinas reais, notemos, utilizando a equação (5.2), que η pode ser escrito como

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{quente}}} = \frac{Q_{\text{quente}} - Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}} = 1 - \frac{Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}}. \quad (5.6)$$

O maior valor possível para esse rendimento será alcançado quando a razão

$Q_{\text{frio}}/Q_{\text{quente}}$ for a menor possível. Da desigualdade (5.5), vemos que isso ocorre quando

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}} = \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}. \quad (5.7)$$

Portanto, o valor máximo para o rendimento é

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}, \quad (5.8)$$

ou seja, para qualquer máquina térmica,

$$\eta \leq 1 - \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}. \quad (5.9)$$

Deve-se notar que a segunda lei da termodinâmica não determina qual será o rendimento de uma dada máquina, isso dependerá de sua construção. Ela apenas determina um limite que deve ser obedecido qualquer que seja o mecanismo de operação da máquina. Entretanto, podemos dizer algo sobre as máquinas que apresentam rendimento máximo ($\eta = \eta_{\text{max}}$): elas devem ser *reversíveis*. Para demonstrar isso, vemos que a condição de eficiência máxima, a equação (5.7), é equivalente a

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}} = \frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}}, \quad (5.10)$$

e portanto

$$\Delta S_{\text{Total}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}} + \frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}} = 0, \quad (5.11)$$

ou seja, essas máquinas são reversíveis.

Além de serem as máquinas mais eficientes possíveis, as máquinas reversíveis têm outra propriedade importante, seu rendimento depende apenas das temperaturas entre as quais ela opera, não de seu mecanismo específico, desde que este seja reversível. Isso foi notado por Sadi Carnot em 1824 e as máquinas reversíveis operando entre dois reservatórios térmicos também são chamadas de máquinas de Carnot.

Capítulo 6

Entropia, Volume e Pressão

A relação entre entropia, energia e temperatura que estudamos nos capítulos anteriores mostrou-se extremamente produtiva. Algo semelhante pode ser realizado com outras grandezas. Neste capítulo, discutiremos a relação que há entre entropia, volume e pressão.

6.1 O Conceito de Pressão

O conceito usual de pressão (p) é que esta grandeza é dada pela razão entre a força F e a área A sobre a qual esta atua:

$$p = \frac{F}{A}. \quad (6.1)$$

A partir dessa relação entre pressão e força, podemos determinar condições de equilíbrio mecânico para sistemas envolvendo fluidos. Dois resultados, análogos aos que tratamos no caso da temperatura, são importantes:

- Um fluido empurra um corpo imerso nele no sentido que aponta da maior para a menor pressão.
- Na ausência de outras forças (gravitacional, etc.), um fluido em equilíbrio mecânico terá pressão uniforme.

Na próxima seção, mostraremos como a pressão pode ser calculada a partir de quantidades termodinâmicas como entropia e volume, o que simplifica

a análise de problemas de física térmica que envolvem o equilíbrio mecânico. A compatibilidade dessa definição termodinâmica com o conceito usual de pressão será demonstrada em seguida.

6.2 A Definição Termodinâmica de Pressão

Já vimos que a entropia pode ser função da energia U , do volume V e do número N de partículas, $S = S(U, V, N)$. Vamos supor, agora, que a energia e o número de partículas estão fixos. Nesse caso, podemos pensar na entropia como uma função apenas do volume, $S = S(V)$. O gráfico na figura 6.1 mostra uma relação típica entre a entropia e o volume.

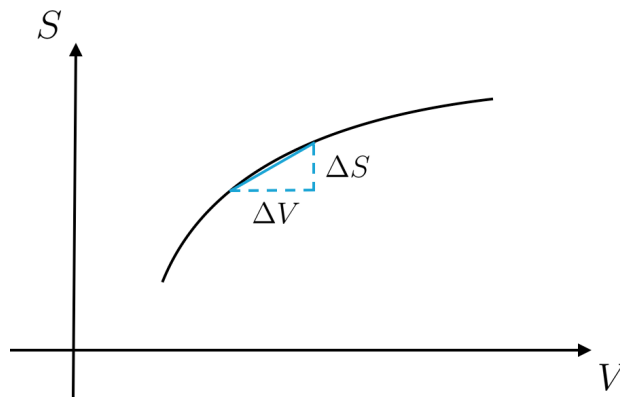


Figura 6.1: Gráfico da entropia (S) em função do volume (V) de um sistema termodinâmico. A pressão é dada pela inclinação da curva e pela temperatura: $p/T = \Delta S/\Delta V$.

A definição termodinâmica da pressão p é

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (6.2)$$

onde ΔV é uma pequena variação do volume e ΔS é a mudança correspondente na entropia. De forma mais direta,

$$p = T \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (6.3)$$

Como no caso da temperatura, a definição formal de pressão é dada em termos da derivada parcial com U e N constantes,

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N}, \quad (6.4)$$

uma forma que não deve ser utilizada no ensino médio, por motivos óbvios

A presença da temperatura na definição da pressão pode ser justificada por argumentos dimensionais: a razão entre entropia e volume não tem dimensão de pressão, e sim de pressão dividida por temperatura.

A definição termodinâmica de pressão mostra uma propriedade desta grandeza que não é percebida em abordagens puramente mecânicas. Mantidos constantes U e N , para uma mesma variação de volume teremos:

- pequena variação de entropia se a pressão for baixa;
- grande variação de entropia se a pressão for alta.

6.3 Da Definição ao Conceito de Pressão

Para entender como a definição termodinâmica é coerente com a noção usual de pressão, vamos considerar uma caixa preenchida com gás e dividida em duas partes por um pistão diatérmico, que permite troca de calor. As temperaturas das duas partes são iguais ($T_1 = T_2$) e, inicialmente o pistão está fixo através de uma trava. A pressão p_1 do gás contida na parte esquerda da caixa (compartimento 1) é um pouco maior que a pressão p_2 na porção direita (compartimento 2). Essa configuração está ilustrada no lado esquerdo da figura 6.2.

Se permitirmos que o pistão se mova livremente, soltando a trava, os volumes V_1 e V_2 dos compartimentos 1 e 2 podem sofrer alteração. Como o volume total da caixa é constante, se o volume do compartimento 1 aumentar ($\Delta V_1 = \Delta V > 0$), o compartimento 2 sofrerá uma redução de volume ($\Delta V_2 = -\Delta V$). Vamos agora usar a segunda lei da termodinâmica para verificar se essa variação de volume é possível. A entropia da parte 1 da caixa sofre uma

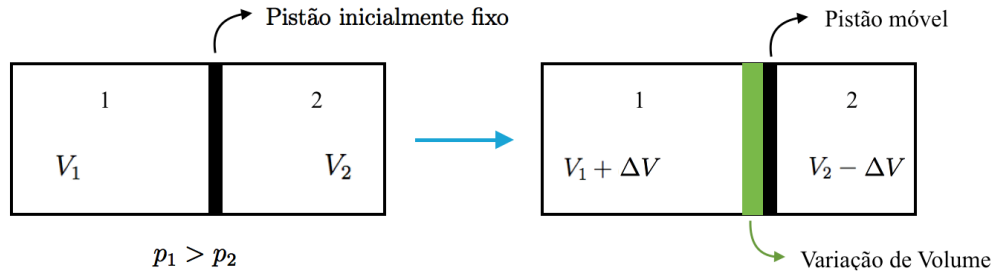


Figura 6.2: À esquerda, sistema composto por dois gases a diferentes pressões separados por um pistão inicialmente travado. À direita, sistema com o pistão destravado. A variação de volume na parte 1 é ΔV e na parte 2 é $-\Delta V$.

variação dada pela equação (6.2),

$$\Delta S_1 = \frac{p_1 \Delta V}{T},$$

e, da mesma forma, para a parte 2 temos

$$\Delta S_2 = -\frac{p_2 \Delta V}{T}.$$

A variação da entropia total do sistema será, então,

$$\Delta S_{\text{Total}} = \frac{p_1 \Delta V}{T} - \frac{p_2 \Delta V}{T}.$$

Como $p_1 > p_2$, a entropia aumenta ($\Delta S_{\text{Total}} > 0$) e esse processo ocorre espontaneamente. Portanto, devido à diferença de pressão, o pistão é empurrado para o lado de menor pressão. Esse é o comportamento que esperamos a partir da noção usual de pressão. O deslocamento para o lado de maior pressão (correspondente a $\Delta V < 0$) é proibido pela segunda lei da termodinâmica, pois levaria a uma diminuição da entropia, $\Delta S_{\text{Total}} < 0$.

A condição de equilíbrio mecânico também é facilmente obtida. Se $p_1 > p_2$, já vimos que o pistão move-se para a direita (de 1 para 2). Da mesma forma, se $p_1 < p_2$, ele irá mover-se para a esquerda. Portanto, o equilíbrio ocorre se e somente se $p_1 = p_2$, como esperado.

6.4 A Identidade Termodinâmica

Até aqui exploramos dois resultados poderosos, que associam as definições de temperatura e pressão ao conceito de entropia. No entanto, de maneira geral, a aplicação desses resultados foi voltada a processos nos quais o volume ou a energia interna permaneciam constantes. Como tratar um sistema que possui energia e volume variáveis (supondo que o número de partículas continua fixo)? Para compreender como combinar as equações (4.2) e (6.2), vamos considerar um sistema que sofre pequenas variações do volume (ΔV) e da energia interna (ΔU), concomitantemente. A variação da entropia pode ser dividida em duas etapas. Na primeira, a energia interna varia, enquanto o volume permanece constante. Em seguida, consideramos a variação de volume com energia interna fixa. A variação de entropia será a soma das variações em cada etapa

$$\Delta S = (\Delta S)_V + (\Delta S)_U, \quad (6.5)$$

onde os índices V e U referem-se a transformações com volume e energia constante. Usando as equações (4.2) e (6.2) encontramos

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} + \frac{p\Delta V}{T},$$

que pode ser escrita como

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V, \quad (6.6)$$

uma equação conhecida como *identidade termodinâmica* [13, p. 111].

Num processo reversível, já vimos (equação 4.7) que

$$Q_{rev} = T\Delta S, \quad (6.7)$$

onde escrevemos o calor trocado como Q_{rev} para enfatizar a reversibilidade da troca. Com esse resultado, podemos comparar a primeira lei da termodinâmica, $\Delta U = Q - W$, à identidade termodinâmica (6.6) e obter que o

trabalho realizado num processo reversível é

$$W_{rev} = p\Delta V. \quad (6.8)$$

É interessante notar que, sem a introdução da temperatura no denominador da definição de pressão (6.2), a expressão para o trabalho não seria $W_{rev} = p\Delta V$. Esta é uma justificativa mais sólida que o argumento dimensional para a introdução desse denominador.

Capítulo 7

Equação de Estado do Gás Ideal

Além de explicar a seta do tempo e fundamentar a segunda lei da termodinâmica, a abordagem estatística da entropia também nos permite calcular a equação de estado de alguns sistemas simples. Neste capítulo, estudaremos o caso do gás ideal.

7.1 Entropia e Volume no Gás Ideal

Durante a introdução do conceito estatístico de entropia, que realizamos no capítulo 3, analisamos um sistema de partículas pontuais (um “gás ideal”) contido num recipiente dividido em duas partes iguais que se comunicam. Vamos considerar que cada uma dessas partes possui um volume V_0 , gerando um volume total $V = 2V_0$. No modelo que desenvolvemos, cada partícula teria apenas duas possíveis “posições” (lado esquerdo ou direito do recipiente). Considerando N partículas, existem 2^N maneiras diferentes de organizar esse sistema (duas opções para cada partícula). A multiplicidade de microestados é portanto $\Omega = 2^N$.

Se aumentarmos o volume total para $V = 3V_0$, criando uma nova divisão idêntica às outras duas que já existiam, teremos 3 regiões possíveis e equiprováveis para cada partícula. Para um número N de partículas, teremos 3^N maneiras diferentes de organizar o sistema (três opções para cada partícula). A multiplicidade de microestados nesse caso é $\Omega = 3^N$. Esses dois recipientes

estão ilustrados na figura 7.1.

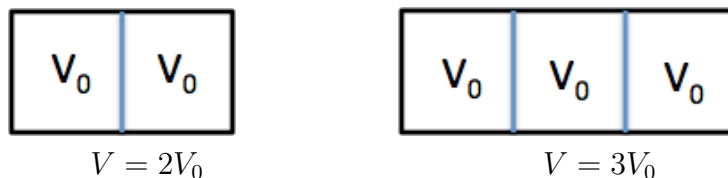


Figura 7.1: O recipiente do gás ideal, com duas e três unidades de volume V_0 .

Por fim, se o volume total for $V = K \times V_0$, com K divisões virtuais de volume V_0 cada, teremos K posições possíveis para cada partícula. Ou seja, para um número N de partículas, existirão K^N maneiras diferentes dessas partículas se organizarem no sistema e a multiplicidade será $\Omega = K^N$. Como K é o volume V em unidades de V_0 , é conveniente escrever a multiplicidade como

$$\Omega(V) = \left(\frac{V}{V_0}\right)^N. \quad (7.1)$$

Com isso obtemos que a entropia $S(V) = k \ln \Omega(V)$ é

$$S(V) = Nk \ln V + C, \quad (7.2)$$

onde a constante $C = -Nk \ln V_0$. A esta constante podem ser somados termos que dependem das quantidades que estamos considerando fixas, como a energia U e o número de partículas N . Deve ser notado que uma mudança na unidade de medida de volume (m^3 para litro, por exemplo) resultará na alteração do valor de C .

Usando a definição termodinâmica de pressão,

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V},$$

e a entropia dada pela equação (7.2), encontramos que

$$\begin{aligned} \frac{p}{T} &= \frac{S(V + \Delta V) - S(V)}{\Delta V} \\ &= Nk \frac{\ln(V + \Delta V) - \ln V}{\Delta V} \\ &= Nk \frac{\ln(1 + \Delta V/V)}{\Delta V}. \end{aligned}$$

Esse resultado pode ser simplificado se lembrarmos que ΔV deve ser muito pequeno, $\Delta V \ll V$, de modo que podemos usar a aproximação

$$\ln(1 + x) \approx x, \quad (7.3)$$

válida para x pequeno. Com isso obtemos

$$\frac{p}{T} = Nk \frac{1}{V}, \quad (7.4)$$

que pode ser finalmente escrito como a *equação de Clapeyron*

$$pV = NkT. \quad (7.5)$$

Substituindo Nk pelo produto entre o número de moles n e a constante dos gases ideais R , obtemos a forma usual da equação de Clapeyron:

$$pV = nRT. \quad (7.6)$$

É interessante notar que a equação de Clapeyron resulta apenas do fato da entropia aumentar (de forma logarítmica) com o volume. Em outras palavras, a pressão em um gás ideal é um efeito entrópico. A pressão, que tenta aumentar o volume, reflete a tendência do sistema em ir para estados de maior entropia.

O argumento utilizado para chegar à equação de Clapeyron, baseado na aproximação $\ln(1 + x) \approx x$, é apropriado ao ensino médio, onde a validade da aproximação pode ser verificada com uma simples tabela ou gráfico. No ensino superior é mais simples recorrer diretamente ao cálculo diferencial,

utilizando a definição formal

$$\frac{p}{T} = \left(\frac{\partial S}{\partial V} \right)_{U,N},$$

que leva imediatamente aos resultados acima.

7.2 Entropia e Energia no Gás Ideal

Vamos agora analisar como a multiplicidade depende da energia interna de um gás ideal. Em um gás monoatômico, a energia interna é dada pela soma das energias cinéticas de cada partícula. Imaginemos, para começar, que o gás tem energia U e uma única partícula, restrita a mover-se apenas em uma dimensão (o eixo x). Numa situação como essa,

$$U = \frac{1}{2}mv^2$$

e, portanto,

$$v = \pm \sqrt{\frac{2U}{m}}.$$

Então, há 2 valores de velocidade para essa energia (um valor positivo e outro negativo) e a multiplicidade de estados não depende de U :

$$\Omega \propto U^0$$

A partícula sobre um eixo tem um grau de liberdade. Com dois graus de liberdade a partícula poderá se movimentar em duas dimensões (o plano xy), e haverá infinitos vetores velocidade associados à mesma energia U , respeitando a condição

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 = \frac{2U}{m},$$

que é a equação da circunferência de raio

$$R = \sqrt{\frac{2U}{m}} \tag{7.7}$$

mostrada na figura 7.2.

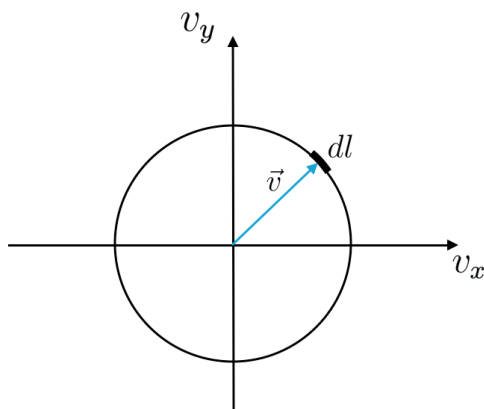


Figura 7.2: Circunferência formada pelos vetores velocidade em um sistema com dois graus de liberdade.

A multiplicidade dos estados de energia U (o “número” de vetores velocidade compatíveis com essa energia) será proporcional ao perímetro da circunferência,

$$\Omega \propto 2\pi R \propto \sqrt{\frac{2U}{m}},$$

ou seja, dependerá da energia como

$$\Omega \propto U^{1/2}.$$

Em três dimensões a partícula terá três graus de liberdade e as velocidades possíveis devem obedecer à condição

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \frac{2U}{m},$$

a equação de uma esfera com o mesmo raio R da equação (7.7). Essa esfera está mostrada na figura 7.3.

Nesse caso, a multiplicidade será proporcional à área da superfície da esfera,

$$\Omega \propto 4\pi R^2$$

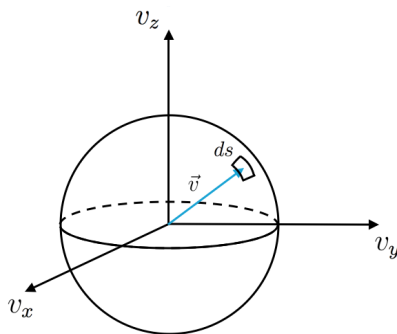


Figura 7.3: Esfera formada pelos vetores velocidade em um sistema com três graus de liberdade.

ou seja, dependerá da energia como

$$\Omega \propto U.$$

Notamos que, a cada grau de liberdade acrescentado ao sistema, a multiplicidade é multiplicada por $U^{1/2}$. Com quatro graus de liberdade – por exemplo, duas partículas movendo-se num plano – a multiplicidade será

$$\Omega \propto U \times U^{1/2} = U^{3/2}.$$

De maneira geral, num sistema com f graus de liberdade, a multiplicidade será então

$$\Omega \propto U^{(f-1)/2}.$$

Em um gás monoatômico, cada partícula tem três graus de liberdade. Assim, para N partículas temos $f = 3N$ e a multiplicidade será

$$\Omega \propto U^{(3N-1)/2}.$$

Em um gás temos $N \gg 1$, de modo que $3N - 1 \approx 3N$ e, finalmente, podemos escrever que

$$\Omega(U) \propto U^{3N/2}. \quad (7.8)$$

Com isso obtemos a entropia $S(U) = k \ln \Omega(U)$:

$$S(U) = \frac{3}{2} Nk \ln U + C, \quad (7.9)$$

onde C é uma constante, ou melhor, uma função das quantidades que estamos tomando como fixas (V e N) e da unidade de medida da energia.

Usando a definição termodinâmica de temperatura,

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U},$$

e a entropia dada pela equação (7.9), encontramos que

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{S(U + \Delta U) - S(U)}{\Delta U} \\ &= \frac{3}{2} Nk \frac{\ln(U + \Delta U) - \ln U}{\Delta U} \\ &= \frac{3}{2} Nk \frac{\ln(1 + \Delta U/U)}{\Delta U}. \end{aligned}$$

Utilizando a mesma aproximação empregada no cálculo da pressão, $\ln(1+x) \approx x$, obtemos

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2} Nk \frac{1}{U}, \quad (7.10)$$

de onde obtemos a relação entre a energia e a temperatura de um gás ideal:

$$U = \frac{3}{2} NkT. \quad (7.11)$$

A energia cinética média das moléculas será $\langle E_{cin} \rangle = U/N$, o que leva a

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2} kT, \quad (7.12)$$

uma expressão que justifica a associação usual entre temperatura e agitação térmica que discutimos no capítulo 4.

Capítulo 8

Equação de Estado da Borracha Ideal

Vimos que, para um gás ideal, podemos calcular como a entropia depende do volume e da energia. Com isso, obtivemos a equação de estado desse gás. É possível fazer o mesmo com outros sistemas simples. Neste capítulo, estudaremos uma fita elástica, usando um modelo no qual a entropia estatística pode ser facilmente calculada. Como resultado obteremos força elástica exercida pela fita e a lei de Hooke.

8.1 Entropia e Comprimento da Borracha Ideal

A borracha é constituída de moléculas muito longas, em forma de cadeia. Para simplificar, vamos considerar apenas uma cadeia com N elementos (chamados monômeros). Cada monômero será descrito como uma barra rígida de comprimento a , com somente dois estados possíveis, apontando para a direita ou para a esquerda, como ilustrado pela figura 8.1. Chamaremos esse modelo de *borracha ideal*.

Nesse modelo, N_D monômeros apontam para a direita e N_E para a esquerda. O número total N de elementos e o comprimento total L da fita

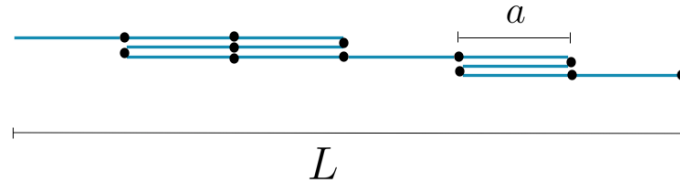


Figura 8.1: Modelo de borracha ideal

elástica são dados respectivamente por:

$$N = N_D + N_E, \quad (8.1)$$

$$L = (N_D - N_E)a. \quad (8.2)$$

Resolvendo essas equações obtemos

$$N_D = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{L}{Na} \right) \quad (8.3)$$

$$N_E = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{L}{Na} \right). \quad (8.4)$$

Vamos supor que $L \geq 0$, de modo que $N_D \geq N_E$. O comprimento máximo da fita ($N_D = N$, $N_E = 0$) é

$$L_{max} = Na. \quad (8.5)$$

Há várias maneiras microscópicas de formar uma fita de comprimento L . A multiplicidade desses microestados pode ser calculada por uma análise combinatória semelhante à utilizada no capítulo 3. O resultado é

$$\Omega(L) = \frac{N!}{N_D!N_E!}, \quad (8.6)$$

de onde podemos calcular a entropia da fita:

$$S(L) = k \ln \Omega(L). \quad (8.7)$$

A força elástica exercida pela fita pode ser calculada pela expressão

$$\frac{f}{T} = \frac{\Delta S(L)}{\Delta L}, \quad (8.8)$$

análoga à definição termodinâmica de pressão se fizermos a equivalência

$$f \leftrightarrow p, \quad L \leftrightarrow V.$$

A figura 8.2 compara comportamentos típicos da entropia como função do volume, em um gás ideal, e do comprimento, em uma borracha ideal. A entropia da borracha diminui à medida que o comprimento aumenta, já que há cada vez menos configurações microscópicas capazes de produzir grandes comprimentos (por exemplo, $\Omega(L_{max}) = 1$).

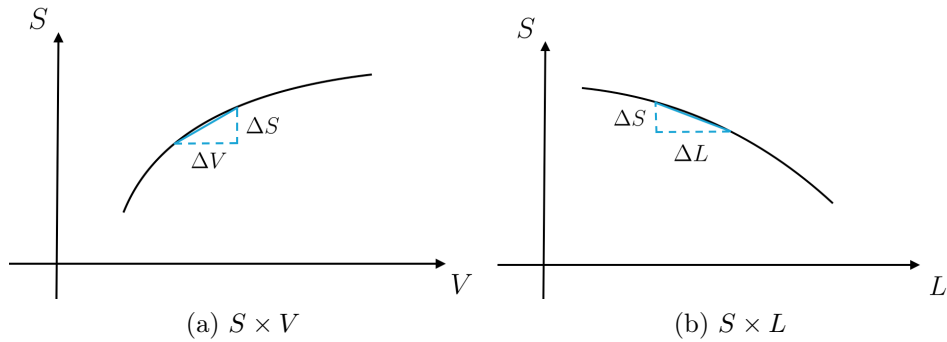


Figura 8.2: (a) Entropia em função do volume para um gás ideal. (b) Entropia em função do comprimento para uma borracha ideal.

Para calcular a força f precisamos encontrar a variação ΔS correspondente a um pequeno ΔL . O menor deslocamento que podemos ter é $\Delta L = 2a$, como mostrado na figura 8.3. O deslocamento $L \rightarrow L + 2a$ corresponde a $N_D \rightarrow N_D + 1$ e $N_E \rightarrow N_E - 1$, de modo que a multiplicidade muda para

$$\Omega(L) = \frac{N!}{N_D!N_E!} \quad \longrightarrow \quad \Omega(L + 2a) = \frac{N!}{(N_D + 1)!(N_E - 1)!}.$$

Usando as propriedades do fatorial, é fácil mostrar que a razão entre essas

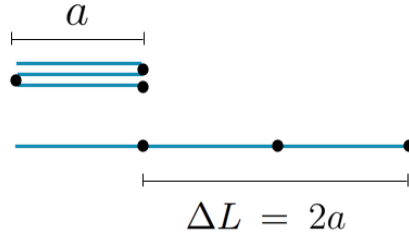


Figura 8.3: Variação mínima de comprimento na borracha ideal.

multiplicidades é

$$\frac{\Omega(L + 2a)}{\Omega(L)} = \frac{N_E}{N_D + 1}$$

Como N_D é muito grande, podemos escrever que

$$\frac{\Omega(L + 2a)}{\Omega(L)} = \frac{N_E}{N_D} = \frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}}. \quad (8.9)$$

onde o último resultado foi obtido com auxílio das equações (8.3), (8.4) e (8.5). A variação de entropia correspondente ao deslocamento $\Delta L = 2a$ é, então,

$$\Delta S = k \ln \Omega(L + 2a) - k \ln \Omega(L) = k \ln \left(\frac{\Omega(L + 2a)}{\Omega(L)} \right),$$

que, com a equação (8.9), pode ser escrita como

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}} \right).$$

Logo, força elástica será

$$f = \frac{kT}{2a} \ln \left(\frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}} \right). \quad (8.10)$$

Para pequenos comprimentos $L \ll L_{max}$ podemos usar a aproximação $\ln(1 + x) \approx x$ e obter

$$f = \frac{kT}{2a} \ln(1 - L/L_{max}) - \frac{kT}{2a} \ln(1 + L/L_{max}) \approx \frac{kT}{2a} (-2L/L_{max}).$$

Com isso obtemos a *lei de Hooke*:

$$f = -\frac{kT}{Na^2}L = -\kappa L, \quad (8.11)$$

onde κ é a “constante elástica”.

É interessante notar que a constante elástica da borracha aumenta com a temperatura. Portanto, a esquentarmos uma fita elástica esticada, esta tenderá a se contrair. Este comportamento é surpreendente, pois é muito diferente da dilatação térmica encontrada em sólidos e da expansão de um gás aquecido. As propriedades termodinâmicas da borracha podem ser estudadas em experimentos relativamente simples (ver [47] e as referências lá contidas).

Capítulo 9

Aplicação no Ensino Médio

A proposta de ensino desta dissertação foi parcialmente aplicada na turma 207 da segunda série do ensino médio do Colégio Pedro II - Campus Engenho Novo II. Para esta turma, a segunda lei da termodinâmica não integra o conteúdo programático de Física. Assim, a exploração do tema em sala de aula ocorreu utilizando 3 tempos de aula de 45 minutos cada.¹

Para a aula, utilizou-se alguns princípios do *Just-in-Time Teaching* (*Ensino sob Medida*, em tradução livre). Segundo Araújo e Mazur, o *Ensino sob Medida* (EsM)

“vem se mostrando uma excelente opção para levar em consideração o conhecimento prévio dos alunos na elaboração de aulas que enderecem dificuldades específicas da turma para a qual se destina. (...) O foco do EsM está na criação de condições para que o professor possa preparar suas aulas a partir das dificuldades manifestadas pelos próprios alunos.” [48]

Para conhecer melhor as pré-concepções dos alunos, foi elaborado um questionário a ser respondido por eles em período anterior à aula. O formulário também teve a finalidade de preparar os alunos para o tema a ser tratado, fazendo-os pensar em situações particulares relacionadas à aula.

¹Como a segunda lei da termodinâmica não integra o conteúdo programático do colégio, o tempo de aplicação do projeto em aulas foi limitado de modo a não comprometer o programa regular da turma. Sendo assim, a proposta de aplicação descrita nesta dissertação não pôde ser completamente aplicada em sala de aula.

O questionário foi elaborado com auxílio do *Formulário Google*² e enviado por e-mail para que os alunos respondessem on-line. Escolhemos esta ferramenta pelo fato de que a elaboração do questionário pôde ser feita a partir de qualquer computador com acesso a internet, ficando cada atualização gravada na *nuvem*. As respostas ao questionário ficam automaticamente armazenadas em um arquivo em formato de planilha, no qual cada linha corresponde a um aluno e cada coluna a uma pergunta, facilitando um estudo “aluno a aluno”, analisando uma sequência de respostas de um mesmo estudante, ou “questão a questão”, fazendo a análise da resposta de cada aluno para uma mesma questão. Outro fator importante é que a partir do acesso on-line, ou mesmo após exportar a tabela para programas como *Excel*, é possível construir gráficos referentes aos padrões de respostas dos alunos.

Como o ponto de partida da abordagem da segunda lei da termodinâmica é o princípio de contagem (multiplicidade), o questionário se inicia com questões associadas à noção de “casos favoráveis” e da probabilidade de obtê-los. Procuramos elaborar perguntas interessantes, que estimulassem os alunos a respondê-las. Não se espera do aluno uma resposta certa ou errada. O objetivo é que ele reflita sobre cada ponto explorado no questionário e seja sincero nas suas respostas, mostrando o grau de profundidade que consegue atingir.

Na sequência, explora-se a noção de irreversibilidade, sem utilizar uma linguagem formal. É apresentado ao aluno uma série de eventos para que ele avalie se é ou não possível estabelecer uma sequência cronológica e, em caso afirmativo, qual seria essa sequência.

Por fim, o formulário aborda questões associadas aos conceitos de temperatura e calor e às leis da termodinâmica.

A turma em que a aula foi aplicada não sabia que se tratava de um projeto de mestrado. Ela possuía 25 alunos do ensino médio e técnico. Do total de alunos, 8 responderam ao questionário.

Para formar uma base de dados mais ampla, o questionário foi enviado a outras turmas da segunda série do ensino médio regular do mesmo colégio. Este segundo grupo sabia que o questionário era para fins de análise para pesquisa de mestrado. Dessa forma, agregamos mais 16 participantes, totali-

²Ferramenta disponível para usuários do *Google Drive* ou *Google Docs*.

zando um grupo de 24 respostas ao questionário. A seguir está a análise das respostas dos dois grupos, separadamente e em conjunto.

9.1 Questionário e Análise de Respostas

Todos os alunos responderam o questionário sem se identificar. Os nomes usados neste texto são fictícios escolhidos em ordem alfabética de acordo com a linha ocupada na planilha de respostas (apêndice I). O nome que começa com a letra A, por exemplo, Alberto, corresponde a primeira linha da planilha, com a letra B (Beatriz), a segunda e assim por diante. Como são 24 alunos, fez-se necessário considerar as letras k, w e y para atribuições dos nomes fictícios. Os gêneros foram escolhidos ao acaso, apenas cuidando para que 50% dos nomes escolhidos sejam de pessoas do sexo feminino e 50% do sexo masculino. Não se conhece o sexo das pessoas que responderam o questionário, uma vez que não foi solicitado nenhum tipo de identificação dos estudantes.

9.1.1 Questão 1: Professor x Alunos: O Jogo de Dados

A primeira questão do formulário buscava preparar o aluno para a futura compreensão dos conceitos de macroestado e microestado, através da abordagem apresentada na seção 3.2, e avaliar se os estudantes conseguiam reconhecer resultados mais e menos prováveis em um jogo simples.

O enunciado da questão apresentada aos alunos foi:

Questão 1. Numa quinta-feira, véspera de feriado, os alunos de uma turma de segunda série do ensino médio pedem para o professor de física liberá-los 30 minutos mais cedo que o normal. O professor, então, propõe um jogo de dados. Se os alunos ganharem terão seu desejo realizado. Caso contrário, o professor continuará dando aula até que toque o sinal do colégio. No jogo com dois dados, um estudante da turma escolherá um número de 2 a 12 (inclusive) para representar o professor e outro número para representar os alunos. Após a escolha, o professor jogará

os dois dados até que um dos números seja obtido. Este número será o vencedor.

I. Qual número você escolheria para representar o professor?

- | | | | |
|------|------|-------|-------|
| a) 2 | d) 5 | g) 8 | j) 11 |
| b) 3 | e) 6 | h) 9 | k) 12 |
| c) 4 | f) 7 | i) 10 | |

II. Qual número você escolheria para representar os alunos?

- | | | | |
|------|------|-------|-------|
| a) 2 | d) 5 | g) 8 | j) 11 |
| b) 3 | e) 6 | h) 9 | k) 12 |
| c) 4 | f) 7 | i) 10 | |

III. Explique por que você escolheu os números selecionados anteriormente?

Para sair mais cedo do colégio, na situação hipotética do problema, a melhor escolha deve ser um dos números de menor probabilidade (2 ou 12) para representar o professor e o de maior probabilidade (7) para os alunos. Na análise das respostas o ponto fundamental é a forma como os estudantes as justificaram. Alguns alunos se aprofundaram mais nas questões de probabilidade, enquanto outros usaram suas percepções de jogos anteriores.

A figura 9.1 mostra a distribuição de respostas dos alunos para o item I da primeira questão. Nessa figura temos três gráficos que mostram o número de alunos que escolheu cada um dos resultados possíveis para representar o professor (números de 2 a 12). O primeiro gráfico (figura 9.1a) representa as respostas dos alunos da turma 207, enquanto o segundo (figura 9.1b) mostra as respostas de alunos de outras turmas. O gráfico da figura 9.1c corresponde a soma de resultados dos dois grupos.

Com base nas respostas do item I da primeira questão, apresentadas na figura 9.1, dividiu-se os alunos em dois grupos: aqueles que escolheram resultados pouco prováveis para representar o professor (2 ou 12) e aqueles que escolheram outros resultados (números entre 3 e 11). A figura 9.2 mostra

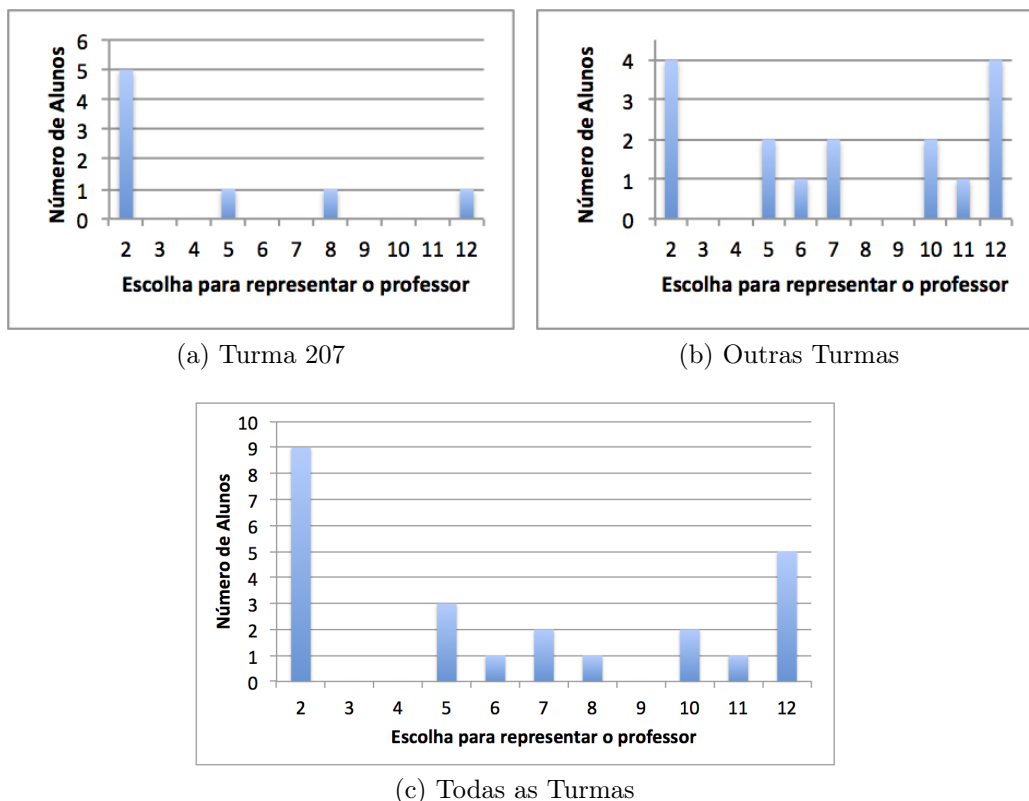


Figura 9.1: Os gráficos mostram o número de alunos que escolheu cada um dos resultados para representar o professor no item I da primeira questão. Na imagem 9.1a foram consideradas as respostas dos alunos da turma 207, em 9.1b, dos alunos de outras turmas e em 9.1c a soma dos resultados, representando todos os alunos independente de suas turmas.

o número de alunos que pertence a cada um desses grupos de respostas, de menor e de maior probabilidade.

Pela análise da figura 9.2, vemos que 75% dos alunos da 207 escolheram resultados de baixa probabilidade para o professor. Para alunos de outras turmas, notamos que metade dos alunos escolheu um dos resultados de baixa probabilidade. Levando-se em conta todos os alunos, 58% escolheram para representar o professor um número que tem pouca probabilidade de ser sorteado. Essa percentagem indica que os alunos não responderam aleatoriamente à questão (de múltipla escolha), uma vez que está se considerando 2 resulta-

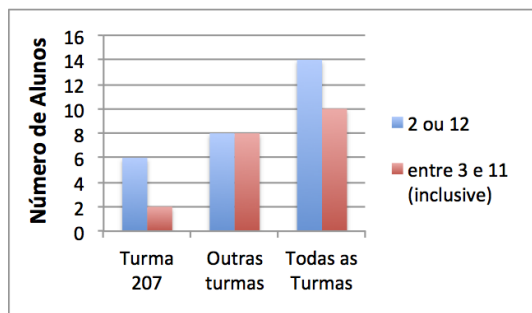


Figura 9.2: Respostas dos alunos para o item I da primeira questão do formulário. Partindo da esquerda para a direita, as duas primeiras colunas representam as respostas dos alunos da turma 207, o segundo par, os alunos de outras turmas e as duas ultimas colunas representam o total de 24 alunos, independente de sua turma. As colunas de cor azul (à esquerda) mostram o número de alunos que escolheu um resultado de baixa probabilidade (2 ou 12) para representar o professor, enquanto as colunas em cor vermelha (à direita) representam o número de alunos que escolheu um resultado entre 3 e 11, inclusive.

dos (2 ou 12) em 11 possíveis.

A distribuição de respostas dos alunos para o item II da primeira questão está representado na figura 9.3. Cada gráfico mostra o número de estudantes que escolheu cada um dos possíveis resultados para representar os alunos do problema. O primeiro gráfico (figura 9.3a) corresponde às repostas dos alunos da turma 207, o segundo (figura 9.3b), dos alunos de outras turmas e o último gráfico (figura 9.3c), a união dos dois conjuntos, considerando as respostas dos 24 alunos.

A partir da Figura 9.3 é possível perceber que ao escolher um número para representar os alunos, a maioria dos estudantes preferiu números centrais, entre 6 e 8. Com essa percepção, os alunos foram divididos em dois grupos, de forma semelhante ao que foi feito com as respostas dos alunos ao item I desta mesma questão. Um grupo de alunos é formado por aqueles que escolheram os resultados mais prováveis no jogo de dados (números entre 6 e 8). O outro grupo é constituído pelos demais alunos, que escolheram os resultados menos prováveis (2–5, 9–12). A figura 9.4 mostra o número de alunos que integra cada grupo.

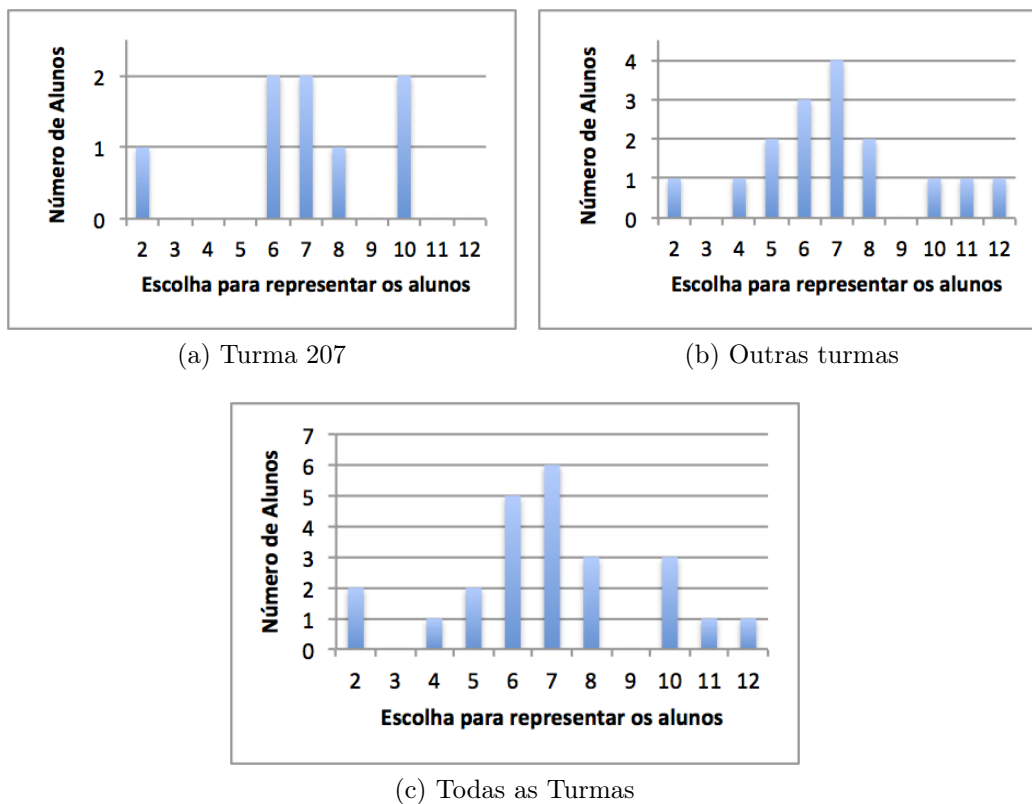


Figura 9.3: Os gráficos mostram o número de alunos que escolheu cada um dos resultados para representar os alunos no item II da primeira questão do questionário. Na imagem 9.3a foram consideradas as respostas dos alunos da turma 207, em 9.3b, dos alunos de outras turmas e em 9.3c a soma dos resultados, representando todos os alunos independente da turmas.

Entre os alunos da turma 207, 5 (dos 8) escolheram 6, 7 ou 8. Dos demais alunos, 9 (dos 16) fizeram esse tipo de escolha. Sendo assim, do total de 24 estudantes, 14 (aproximadamente 58%) escolheram um dos números de maior probabilidade (6, 7 ou 8).

Aparentemente, a maioria dos alunos dominam, pelo menos superficialmente, as estatísticas de um jogo com dois dados. Pela análise das respostas dos estudantes, 58% dos estudantes escolheram um número de baixa probabilidade para o professor e 58% deles escolheram um número de alta probabilidade para os alunos. Percentuais iguais! No entanto, é necessário analisar a

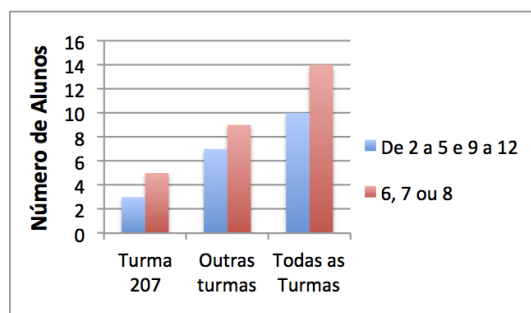


Figura 9.4: Respostas dos alunos ao item II da primeira questão. Da esquerda para a direita, as duas primeiras colunas representam as respostas da turma 207, as duas seguintes representam os alunos de outras turmas e as duas últimas, todos os alunos. As colunas em vermelho (à direita) mostram o número de alunos que escolheu 6, 7 ou 8, resultados considerados de alta probabilidade quando comparado aos demais resultados. As colunas azuis (à esquerda) representam o número de alunos que escolheu resultados entre 2 e 5 e entre 9 e 12, considerados individualmente menos prováveis.

intersecção desses grupos. Ou seja, analisar quantos alunos fizeram suas escolhas opinando por um resultado com menor probabilidade para o professor e com maior probabilidade para os alunos.

A figura 9.5 representa a combinação dos resultados das duas perguntas. No gráfico vemos quatro colunas. A coluna maior mostra que, dos 24 alunos, 10 escolheram um resultado de baixa probabilidade para o professor e de maior probabilidade para os alunos. Assim, aproximadamente 42% dos estudantes fizeram uma boa escolha para ganhar o jogo. Menos da metade escolheu a combinação de resultados que daria uma larga vantagem estatística aos alunos do problema.

Outra informação que merece destaque é que a segunda maior coluna do gráfico (figura 9.5), que representa 6 dos 24 alunos, corresponde a estudantes que escolheram uma opção diferente de 2 ou 12 para o professor e diferente de 6, 7 ou 8 para os alunos. Ou seja, 25% dos estudantes que responderam ao questionário não escolheram em nenhum dos dois itens uma alternativa que é nitidamente favorável aos alunos do problema.

Combinando a análise dos gráficos às justificativas dos alunos, vemos que

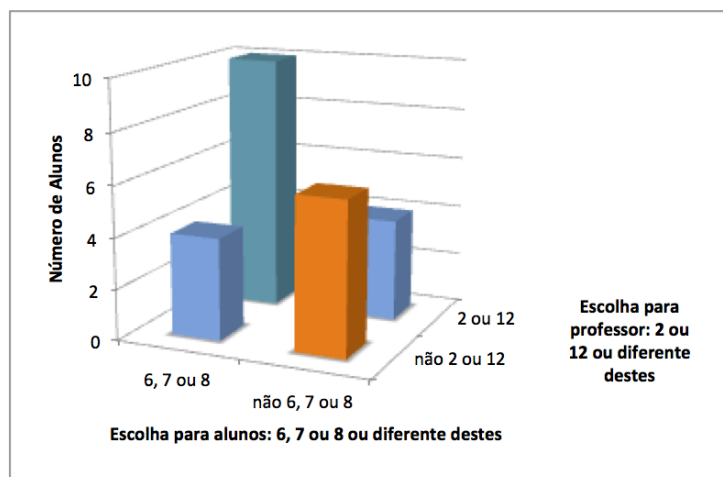


Figura 9.5: Combinação das respostas dos alunos para as perguntas I e II.

há alunos que não buscaram o resultado que daria maior probabilidade de vitória aos alunos, contando simplesmente com a sorte. Esse é o caso de Camila que escolheu 8 e 6 para representar o professor e os alunos, respectivamente, afirmando que “os números foram escolhidos aleatoriamente”.

Alguns alunos, perceberam com facilidade que os resultados com menor probabilidade são 2 e 12. No entanto, não conseguiram reconhecer qual resultado é mais provável. Gabriela, por exemplo, escolheu 2 para o professor, argumentando que “só tem a possibilidade de cair os dois dados com 1” para se obter esse resultado e escolheu 10 para os alunos.

Fernando, usando sua experiência em jogos de dados, escolhe 12 para o professor e 6 para os alunos. Sua justificativa não se baseia em argumentos matemáticos, mas na sua experiência com jogos: “Pois, num jogo de dados *comum*, há a impressão de que números altos são raros de se conseguir e números *do meio* são mais fáceis.”

Diego aparentou conhecer bem a melhor chance de se ganhar o jogo. Contudo, devido a sua justificativa sucinta, não é possível ter certeza de que ele possui os argumentos corretos. Ele escolhe os números 2 e 7 para professor e alunos, respectivamente, e justifica: “Menor \times Maior número de combinações para obter determinados números.”

A partir das análises de gráficos e de justificativas, conclui-se que, embora

a maioria dos alunos possuíse a noção de resultados pouco prováveis, como a baixa probabilidade de os dois dados caírem com a face de número 1 voltada para cima, poucos alunos de fato entendem porque alguns resultados são mais prováveis. No entanto, ao demonstrarem que possuem a experiência com esse tipo de jogo, torna acessível ao professor a introdução dos conceitos de microestado e macroestado a partir da metáfora do jogo de dados. Numa aula para alunos com o perfil similar a estes que responderam ao questionário, deve-se cuidar para que eles compreendam porque as melhores escolhas para esse jogo hipotético são 2 ou 12, para o professor, e 7, para os alunos. Tendo essa compreensão, o professor poderá metaforicamente dizer que há apenas um microestado para se obter o resultado 2 (ou 12) e há 6 microestados diferentes para se obter o resultado 7. Nessa metáfora, o resultado final da soma dos dois dados corresponde ao macroestado.

9.1.2 Questão 2: Cara ou Coroa

Na busca de subsunçores para o estudo de sistema de dois estados, foi apresentado um problema envolvendo as duas faces de moedas (cara ou coroa). A seguir, é apresentada a segunda questão do questionário:

Questão 2. Você tem uma bandeja cheia de moedas, se você jogar todas para cima, fazendo-as girar no ar, é mais provável que:

- a) todas as moedas caíam com a “cara” voltada para cima.
- b) todas as moedas caíam com a “coroa” voltada para cima.
- c) aproximadamente metade das moedas caíam com a “cara” voltada para cima (e o restante com a “coroa”).
- d) as três opções são equivalentes.

A partir das respostas dos alunos foram montados os gráficos da figura 9.6. O primeiro gráfico (figura 9.6a) mostra o número de alunos da turma 207 que assinalou como resposta cada uma das alternativas, o segundo gráfico (figura 9.6b) se refere a alunos de outras turmas e o último gráfico (figura

9.6c) representa a união de respostas de todos os alunos, independente de suas turmas.

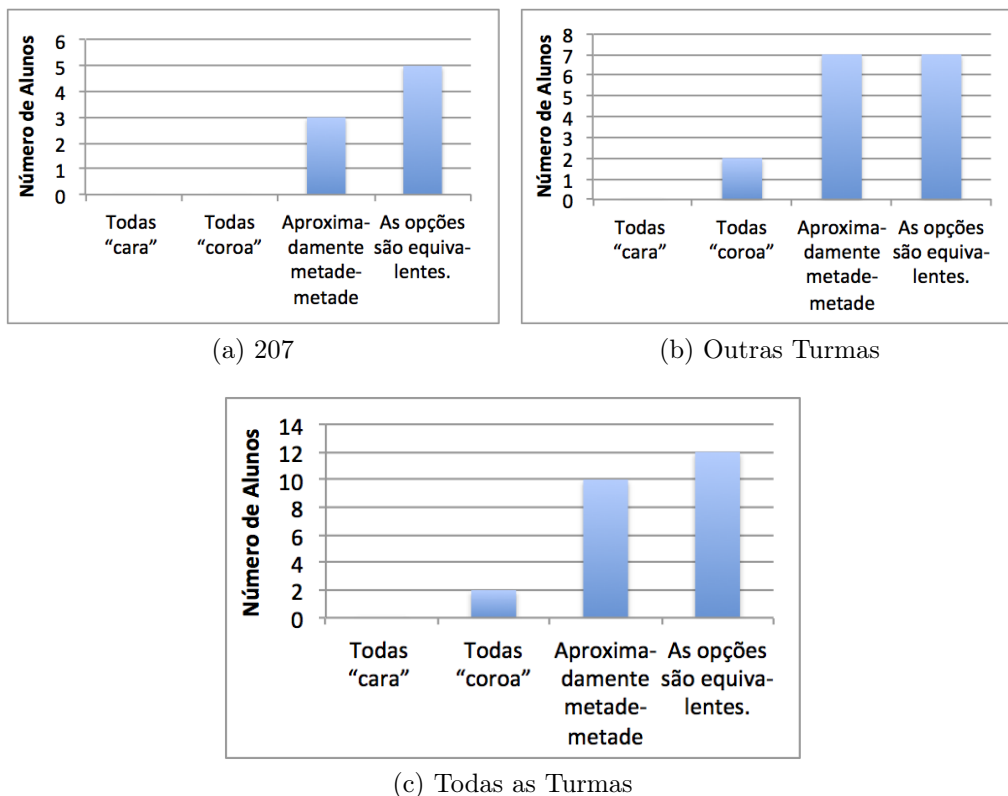


Figura 9.6: Respostas de alunos para questão 2.

Na turma 207, 3 alunos assinalaram a alternativa *c*, que diz que aproximadamente metade das moedas devem cair com a “cara” voltada para cima (e o restante com a “coroa”). No entanto, a maioria (5/8) dos alunos pensa que as alternativas *a*, *b* e *c* são equivalentes. Para eles, cair todas as moedas com a “cara” voltada para cima, com a “coroa” voltada para cima ou aproximadamente metade-metade são opções equivalentes.

As respostas dos alunos de outras turmas torna claro que para os estudantes da segunda série do ensino médio deste colégio não é simples perceber que quando se joga várias moedas para cima é improvável que todas as moedas caíam organizadas com a “cara” voltada para cima (ou todas com a “coroa”

voltada para cima).

Considerando alunos de todas as turmas, 41% perceberam que o resultado mais provável é que aproximadamente metade das moedas caíam com a “cara” voltada para cima (e o restante com a “coroa”). Para metade dos estudantes, as três opções são equivalentes.

O questionário mostrou que, para a maioria dos estudantes, não é fácil perceber que é muito provável que aproximadamente metade das moedas caíam com “cara” e a outra metade com “coroa” e que alternativas como quase todas mostrarem “cara”, por exemplo, são pouco prováveis. Mesmo com esse resultado, acreditamos que o exemplo do jogo de cara ou coroa é eficiente para se explorar os princípios básicos de um sistema de dois estados. No entanto, para esses alunos, deve-se fazer uma introdução mais cuidadosa antes de definir multiplicidade e entropia. Em aplicações futuras pretendemos modificar esta questão para que os alunos possam desenvolver seu raciocínio em etapas (uma moeda, duas moedas, muitas moedas).

9.1.3 Questões 3 e 4: Reversível \times Irreversível

Uma discussão que atrai muito a atenção dos alunos é a seta do tempo e este é o ponto de partida de nossa abordagem. Duas perguntas fundamentais devem ser apresentadas e debatidas em aula. A primeira é “Os fenômenos a nossa volta são reversíveis?”. Se a resposta é que muitos acontecimentos em nossas vidas são únicos e que nunca conseguimos reviver o passado, a segunda pergunta, então, é “Há alguma lei fundamental da Física (lei microscópica) que diferencie passado e futuro?”. O questionário contemplou essa questão da irreversibilidade apresentando sequências de imagens para que o aluno tentasse ordená-las cronologicamente. É importante ressaltar que nas situações propostas nesta questão, não era possível determinar se as imagens retratavam um sistema isolado ou não. A ideia era que o aluno criasse uma interpretação daquele evento e se sentisse estimulado a discuti-la em sala de aula.

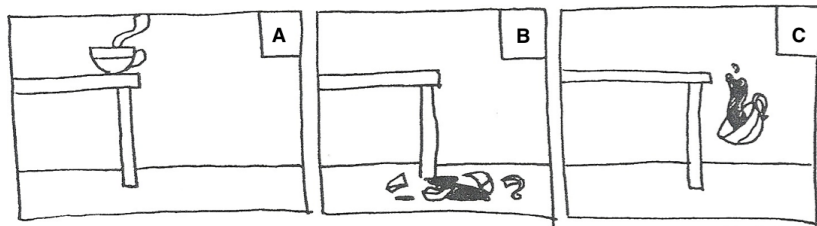
O comando inicial da terceira questão do questionário foi:

Questão 3. As imagens abaixo são o registro de um fotógrafo de

6 episódios distintos. Infelizmente, o fotógrafo responsável pelas imagens permitiu que elas se embaralhassem e ficassem em ordem aleatória. Tente ajudar nosso amigo a ordenar as fotografias de cada evento avaliando se é possível ou não determinar a sequência cronológica das imagens. Quando for possível estabelecer a cronologia, indique a ordem das imagens identificadas pelas letras A, B e C.

O primeiro evento desta questão, mostra três imagens: uma xícara sobre uma mesa (A), uma xícara quebrada no chão (B) e uma xícara durante uma queda (C). A partir dessas imagens, foi pedido aos alunos:

Episódio I. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



- | | |
|-------------|--|
| a) A, B e C | e) C, A e B |
| b) A, C e B | f) C, B e A |
| c) B, A e C | g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica. |
| d) B, C e A | |

A figura 9.7 mostra que quase todos os alunos (23/24) demonstraram ter compreendido que no princípio a xícara estava sobre a mesa (A), na sequência ela cai (C) e aparece quebrada no chão (B), de acordo com a resposta marcada. No entanto, para um dos estudantes a ordem cronológica seria (C), (B) e (A). Durante a aula o aluno voluntariamente se manifestou dizendo que entendeu que a xícara caiu no chão, alguém limpou a sujeira e serviu novamente a bebida. O aluno considerou um agente externo para explicar a sequência imaginada por ele. Nenhum estudante pensou que os cacos

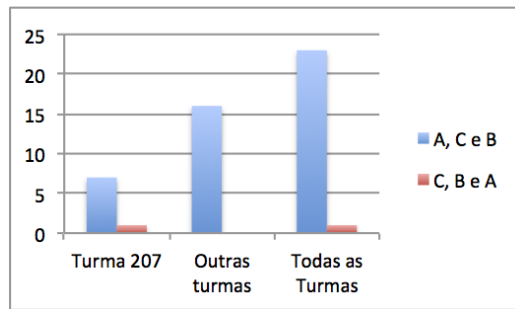
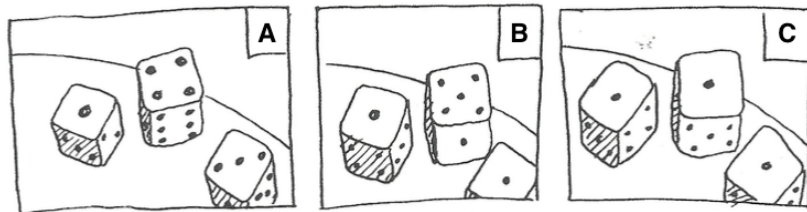


Figura 9.7: Respostas para Episódio 1 - da esquerda para a direita, as duas primeiras colunas mostram as respostas dos alunos da turma 207, na sequência temos uma coluna que representa as respostas unânimes de alunos de outras turmas e, por fim, as duas últimas colunas mostram como foi o padrão de respostas considerando todos os estudantes, independente de suas turmas.

da xícara se juntaram e subiram na mesa sozinhos. Ou seja, os estudantes possuem uma noção de irreversibilidade nesse sentido.

O segundo episódio apresentava uma sequência de imagens de três dados sobre a mesa. Na primeira imagem, as faces com números 1, 5 e 4 estavam voltadas para cima (A), a segunda imagem apresentava os dados com as faces 1, 5 e 1 voltadas para cima (B) e a última imagem, os três dados com a face 1 voltada para cima (C).

Episódio II. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



- a) A, B e C
- b) A, C e B
- c) B, A e C
- d) B, C e A

e) C, A e B

f) C, B e A

g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica.

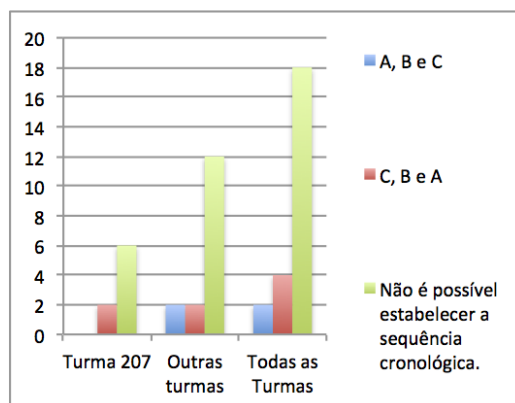


Figura 9.8: Respostas para Episódio 2

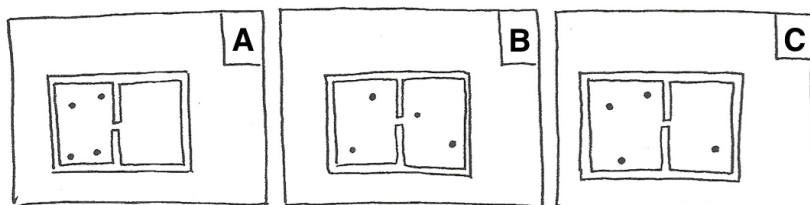
Na elaboração deste item, buscava-se retomar o problema dos dados, anteriormente apresentado nesse questionário, desta vez com três elementos. Assim, mesmo que o aluno percebesse que a terceira imagem (C) é menos provável que a segunda (B), que é menos provável que a primeira (A), o fato de ter apenas três dados não torna possível definir uma sequência cronológica para as imagens.

A figura 9.8 mostra que a maioria dos alunos (75%) não conseguiu estabelecer uma sequência cronológica para as imagens. 4 estudantes ordenaram as imagens da menos provável para a mais provável (C, B e A). 2 alunos entenderam que a sequência correta seria a sequência em que as imagens foram apresentadas inicialmente (A, B e C).

Dando sequência aos episódios, tentou-se fazer uma analogia com o modelo de gás ideal que futuramente seria usado para explicar multiplicidade e a origem da segunda lei da termodinâmica (abordagem apresentada no capítulo 3.1 desta dissertação). O episódio III, então, apresenta uma espécie de recipiente fechado dividido em duas partes de mesmo tamanho com uma pequena passagem entre essas partes. No interior desse recipiente havia 4 elementos (partículas) retratadas todas no lado esquerdo (A), duas em cada

lado (B) e três partículas do lado esquerdo uma do lado direito (C).

Episódio III. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



- | | |
|-------------|--|
| a) A, B e C | e) C, A e B |
| b) A, C e B | f) C, B e A |
| c) B, A e C | g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica. |
| d) B, C e A | |

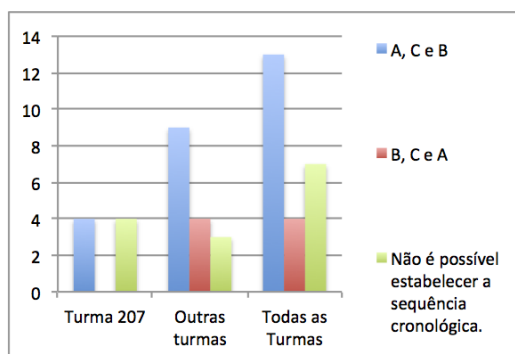


Figura 9.9: Respostas para Episódio 3

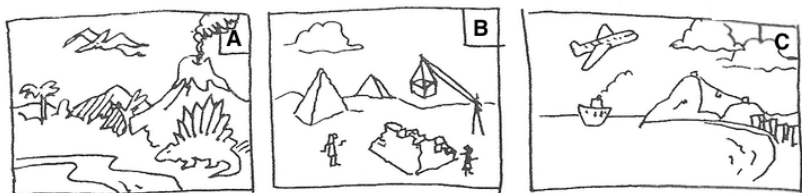
Considerando que as imagens representam partículas de um gás ideal dentro de um recipiente, a primeira imagem (A) possui uma probabilidade menor de ser obtida do que a terceira imagem (C) que, por sua vez, possui uma probabilidade menor de ser obtida do que a segunda imagem (B), possuindo esta a maior multiplicidade. No entanto, se tratando de um sistema com poucas partículas, não seria possível determinar uma sequência cronológica.

Para análise das respostas dos alunos, é importante ressaltar que não há nada na questão ou no item que afirme que se trata de partículas de um gás ideal. O aluno não necessariamente iria imaginar que se trata disso, então.

Na figura 9.9, temos a representação de que 13 estudantes, aproximadamente 54%, assinalaram a alternativa que indica a sequência de imagens da menos provável para a mais provável (A, C e B), 7 alunos afirmaram que não é possível estabelecer uma sequência cronológica e 4 alunos marcaram a sequência de imagens da mais provável para a menos provável (B, C e A).

As imagens do episódio IV retratam o período Jurássico (A), O Egito antigo durante a construção de pirâmides (B) e o Rio de Janeiro atual (C).

Episódio IV. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



- | | |
|-------------|--|
| a) A, B e C | e) C, A e B |
| b) A, C e B | f) C, B e A |
| c) B, A e C | g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica. |
| d) B, C e A | |

Como podemos observar na figura 9.10, 21 alunos assinalaram a alternativa *a* (A, B e C) para a sequência cronológica. Todos os alunos da turma 207 que responderam ao questionário fazem parte deste grupo. 3 alunos afirmam não ser possível estabelecer uma sequência cronológica. O que é uma resposta interessante, uma vez que essas imagens não poderiam ter sido tiradas pelo mesmo fotógrafo (remetendo ao comando inicial da questão) e não retratam o mesmo lugar (o Rio de Janeiro fica a quase 10000 km de Cairo, no Egito), além de contar com influência externa. A terceira imagem (C),

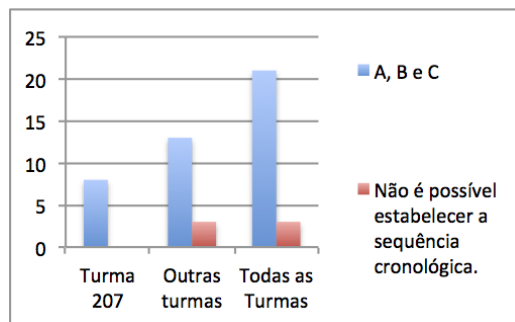


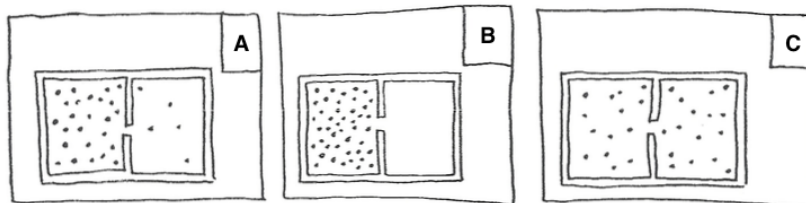
Figura 9.10: Respostas para Episódio 4

devido a agentes externos, poderia se transformar e se tornar semelhante a segunda imagem (B).

O episódio V retoma a ideia introduzida no episódio III, desta vez com um número maior de elementos no interior do recipiente. Fazendo a analogia com o gás ideal, as imagens retratam um conjunto de partículas distribuídas entre as duas metades de um recipiente. Na primeira imagem, a maioria das partículas ocupam o lado esquerdo do recipiente e poucas no lado direito (A), a segunda imagem mostra todas as partículas concentradas no lado esquerdo do recipiente com o lado direito vazio (B) e a última imagem mostra uma distribuição quase uniforme das partículas.

No problema exposto aos alunos não havia nenhuma menção sobre gás ideal. O aluno estava livre para interpretar as imagens ao seu modo.

Episódio V. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



- a) A, B e C
- b) A, C e B
- c) B, A e C
- d) B, C e A

e) C, A e B

f) C, B e A

g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica.

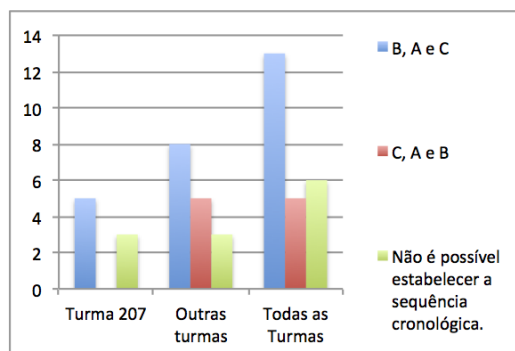


Figura 9.11: Respostas para Episódio 5

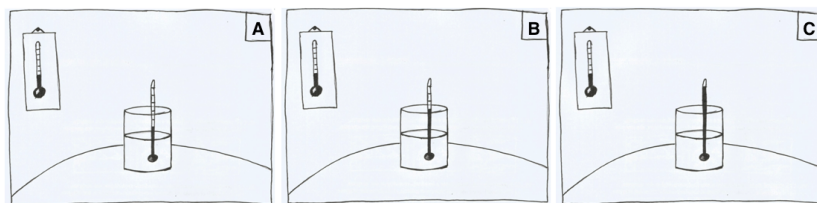
Na figura 9.11, que apresenta as respostas dos alunos para o episódio V desta questão, vemos um resultado muito similar ao apresentado na figura 9.9, referente ao episódio III. A maioria dos alunos afirmaram que a sequência das imagens se inicia com todas as partículas do lado esquerdo e termina com números iguais (ou aproximadamente iguais) de partículas de cada lado. A diferença entre as respostas dadas pelos alunos nesses dois episódios está nas respostas de Eduardo e Quixote. Eduardo, da turma 207, afirmou no episódio III não haver sequência cronológica definida e no episódio V afirmou que a sequência das imagens se inicia com todas as partículas do lado esquerdo (B) e termina com aproximadamente números iguais de partículas de cada lado (C). Já Quixote, aluno de outra turma, afirmou para o episódio III que a sequência se inicia com todas as partículas do lado esquerdo e termina com metade de cada lado e para o episódio V acontece o oposto, se inicia com aproximadamente metade das partículas de cada lado e termina com todas as partículas do lado esquerdo.

Assim, para o episódio V, temos 13 pessoas que afirmaram que a ordem cronológica é dada pela alternativa *c* (B, A e C), em que o sistema se inicia com todos os elementos do lado esquerdo e evolui até que os elementos se distribuam de maneira aproximadamente uniforme, 5 alunos que afirmaram

o oposto (C, A e B) e 6 estudantes assinalaram não ser possível estabelecer sequência cronológica.

O ultimo episódio da série buscava explorar a relação entre equilíbrio térmico e reversibilidade. Aos alunos, então, foi apresentado uma sequência de três imagens, cada uma com dois termômetros, um deles preso na parede do ambiente e outro dentro de um recipiente contendo um líquido. O termômetro da parede indicava sempre a mesma temperatura (temperatura ambiente). O outro termômetro apresentava uma temperatura mais baixa (A), uma temperatura intermediária (B) e uma temperatura maior (C), em cada uma das imagens.

Episódio VI. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



- | | |
|-------------|--|
| a) A, B e C | e) C, A e B |
| b) A, C e B | f) C, B e A |
| c) B, A e C | g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica. |
| d) B, C e A | |

O intuito desse episódio era avaliar se os alunos seriam capazes de reconhecer que o sentido natural do fluxo de calor é do corpo mais quente para o corpo mais frio. No dia a dia, significa que uma bebida quente (café, chá ou leite) tende a esfriar se deixado em contato com o ambiente mais frio (C, B e A). A figura 9.12 mostra que 6 alunos (25%) tiveram essa percepção, 8 estudantes marcaram a opção contrária (A, B e C) e a maioria, 10 pessoas, assinalou que não é possível estabelecer uma sequência cronológica.

Há uma crítica importante a essa imagem que, para uma pessoa mais distraída, não é fácil perceber que os termômetro no interior do copo medem

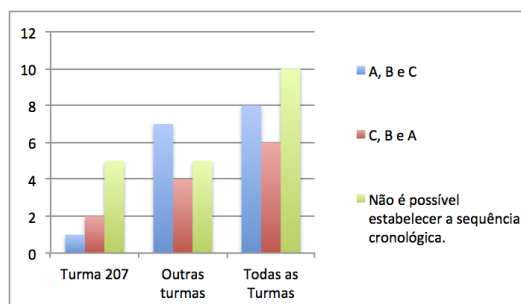


Figura 9.12: Respostas para Episódio 6

temperaturas diferentes³. Isso, de fato, pode ter deslocado o resultado para a opção *g* (não é possível estabelecer uma sequência cronológica). Numa aplicação futura deste questionário, pretende-se explicitar de forma mais clara a graduação dos termômetros para que os alunos consigam perceber com mais facilidade que a diferença entre as três figuras e a indicação dos termômetros.

Embora a crítica tenha sido acatada, infelizmente após aplicação do questionário, este item, da maneira que ele foi aplicado demonstra que a maioria dos alunos, ou não deu importância às medidas registradas pelos termômetro ou não conseguiram associar que um copo quente sobre a mesa da cozinha, por exemplo, esfria. Esses são pontos que o questionário mostra ser importantes na abordagem do tema em sala de aula.

Após esse conjunto de perguntas sobre ordem cronológica de imagens, foi perguntado aos alunos, através de uma questão de múltipla escolha, qual seria, de uma maneira geral, suas justificativas para as alternativas marcadas anteriormente.

Questão 4. Qual, entre as opções abaixo, é a alternativa que melhor justifica suas respostas da questão anterior?

- a) Intuição.
- b) Observação de fenômenos corriqueiros.
- c) As leis da física que estudei no colégio.

³Durante aula um aluno da turma 207 mencionou que não havia conseguido perceber a diferença numa primeira análise.

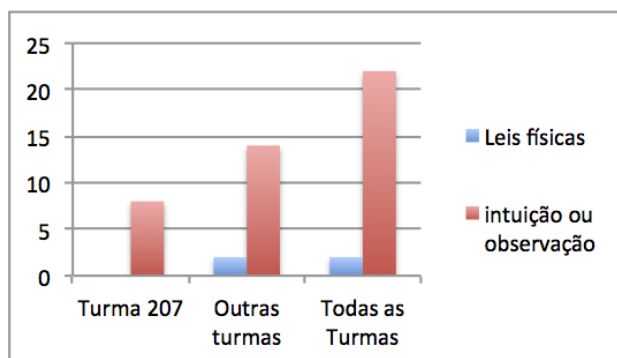


Figura 9.13: Respostas dadas à questão 4.

Dos alunos que responderam ao questionário, 23 afirmaram que as ordenações foram baseadas em intuição ou observação de fenômenos corriqueiros (alternativas *a* e *b*), como mostra a figura 9.13. Apenas 1 aluno afirmou justificar suas respostas através de leis físicas que estudou no colégio.

9.1.4 Questões 5 e 6: Definição de Temperatura

Os alunos frequentemente apresentam confusões entre os conceitos de calor e temperatura. Como a turma em que a aula seria aplicada havia estudado esses conceitos no ano anterior, as perguntas 5 e 6 foram formuladas para averiguar como estava a compreensão dos estudantes sobre esse tema.

Questão 5. Para você, o que significa quente e frio?

Questão 6. Como você explicaria o que é temperatura?

Perante essas perguntas, alguns alunos relacionaram quente e frio à sensação térmica, como Gregório: “Extremos que sentimos quando a temperatura varia”. Outros, associaram essas noções a troca de calor, como fez Camila ao afirmar que “não existe frio, e sim troca de calor de um corpo pra outro”.

Os estudantes tem dificuldade para reconhecer a diferença entre variáveis de estado e de processo. Esse equívoco fica evidente em casos como o de Diego, que afirma que a diferença entre quente e frio está associada à “presença

excessiva ou ausência de calor” ou de Fernando, “Quente é quando o calor (agitação das moléculas) é alto e frio é quando o calor é baixo”. Notamos também que Fernando relaciona calor à agitação térmica.

As respostas sobre o que é temperatura reforçam as concepções errôneas sobre o conceito de calor e apontam a confusão entre temperatura e calor. Alberto, por exemplo, afirma que “Temperatura é o grau de intensidade do calor”. Fernando, de forma análoga à sua resposta sobre quente ou frio, utiliza agitação das partículas para definir temperatura: “Grandeza usada para medir o quanto moléculas estão agitadas”.

Muitas das concepções equivocadas dos alunos sobre temperatura e calor foram superadas após as aulas sobre a primeira lei da termodinâmica, ministradas posteriormente ao questionário.

9.1.5 Questão 7: Máquinas Térmicas e Eficiência

A última pergunta do questionário tinha como objetivo estimular o aluno a pensar sobre a possibilidade de se construir uma máquina que pudesse operar, sem violar a lei de conservação de energia, utilizando a água como fonte de energia, transformando-a em gelo. No item I da questão 7 procura-se saber se o estudante percebeu que tal máquina não viola o princípio de conservação de energia. O item II faz referência à segunda lei da termodinâmica.

Questão 7. Um professor explica que para um motor funcionar ele precisa de uma fonte de energia para gerar o movimento. Assim, pode-se utilizar a energia de uma combustão para movimentar um navio, por exemplo. Estando certo de que domina o princípio de conservação da energia, um estudante propões, então o seguinte problema:

“Se o navio precisa retirar energia de uma fonte para se locomover, porque os engenheiros não projetam um motor que retire energia da água do oceano, transformando a água em gelo, e utilize essa energia para se deslocar?”

- I. Esse modelo viola a lei o princípio de conservação de energia (primeira lei da termodinâmica)? Explique.

- II. Você acredita que esse motor de navio poderia ser construído? Explique.

Um grande número de alunos não soube responder ou não apresentou justificativa ao primeiro item. Humberto afirma que o motor não viola o princípio da conservação de energia, "pois a energia térmica se torna energia cinética". Fernando apresenta uma resposta no mínimo interessante e confusa: "Não, pois, caso não violasse, esse motor provavelmente já teria sido construído."

Larissa afirma que a lei de conservação de energia seria "provavelmente" violada e continua sua resposta com uma pergunta: "Considerando que é necessário que haja calor para que a energia térmica seja transferida e assim possa ser realizado o trabalho que fará o motor funcionar, o calor existente no gelo não seria insuficiente para mover um navio?"

Tendo em vista que a maioria dos alunos apresentou confusão na compreensão dos conceitos de temperatura e calor, responder a uma questão que envolve conservação de energia e calor parece estar além das possibilidades da maioria dos alunos turma. Pelo padrão de repostas, entende-se que para a maioria dos estudantes não ficou claro converter calor em trabalho não viola a primeira lei da termodinâmica.

Temos algumas respostas muito interessantes ao item II. Humberto afirma que o motor pode ser construído com a seguinte frase: "Sim, pois o homem é incrível!". Dos alunos da turma 207, 4 em 8 afirmaram que o motor seria possível. No entanto, apenas dois desses quatro alunos apresentaram justificativa, um deles Humberto. Gregório parece acreditar na possibilidade do navio da questão funcionar, mas acha que precisaria de uma energia inicial para o funcionamento e sinaliza sua dúvida com uma sequência de pontos de interrogação: "Sim, mas ainda precisa de uma combustão para o motor começar a funcionar. (????)"

Embora metade dos alunos da turma 207 tenham acreditado na possibilidade de se construir o navio com esse motor do problema, o percentual não se mantém quando se considera o total de alunos. Ninguém mais, além dos 4 alunos da turma 207, acreditou que tal motor seria viável. Duas pessoas não responderam a essa pergunta (um aluno da turma 207 e um aluno de outras turmas) e 18 responderam que não seria possível construir a referida máquina. Ninguém apresentou uma justificativa relacionada com a segunda lei da termodinâmica.

9.2 A Aula

A proposta de ensino dessa dissertação foi aplicada em aula que englobou a segunda lei da termodinâmica a partir do debate sobre a seta do tempo e a definição estatística de entropia, além da discussão do conceito de temperatura e sua definição termodinâmica, explorando o funcionamento de máquinas térmicas. Para explorar o tema, foi elaborada uma apresentação em *PowerPoint*, disponível no apêndice G.

Após breve apresentação do roteiro da aula, com uma fotografia estroboscópica de uma pessoa soltando de um trampolim e caindo na água projetada no quadro, foram feitas duas perguntas aos alunos:

- Os fenômenos a nossa volta são reversíveis?
- Há alguma lei fundamental da Física (lei microscópica) que diferencie passado e futuro?

As perguntas criaram um debate na sala de aula e exemplos como uma xícara caindo no chão e se quebrando, presente no questionário, foram utilizados para ilustrar eventos irreversíveis.

Em meio ao debate, um aluno supôs que deve haver uma lei física que faça distinção entre passado e futuro, mas que ele não sabia dizer qual é essa lei. Alguns estudantes concordaram entre si que as leis da mecânica justificaria a irreversibilidade do movimento da pessoa saltando do trampolim, afinal “a pessoa não pode sair voando da piscina”. Então, nesse contexto, explicou-se a

partir de alguns exemplos, que as leis fundamentais da física não diferenciam o passado do futuro. O primeiro exemplo citado foi o do movimento da Terra em torno do Sol. Como alguns alunos apresentaram dúvidas quanto a essa explicação, buscou-se um exemplo mais próximo à realidade deles: uma bola de bilhar é jogada para cima e seu movimento é filmado. Foi discutido que não seria possível descobrir se o filme estava sendo exibido na sequência “normal” ou de trás para a frente.

Após outros exemplos, concluímos que todas as leis da física que foram estudadas pela turma são reversíveis! A pergunta subsequente foi: o que explica, então, os fenômenos a nossa volta serem irreversíveis? A partir de problemas envolvendo o jogo de dados, foram introduzidos os conceitos de microestado, macroestado e multiplicidade, mostrando porque em um jogo de dados é mais provável obter a soma 7 que um outro resultado particular.

Com o decorrer da aula, tornou-se notório que alguns termos (como “maior número de maneiras”) eram mais inteligíveis aos alunos do que outros (como multiplicidade). Mesmo assim, é necessário reconhecer importância de introduzir ao vocabulário dos alunos os termos macroestado, microestado e multiplicidade. Os exemplos iniciais são importantes para, a partir de situações conhecidas, habituar os estudantes a termos novos.

As ideias de microestado, macroestado e multiplicidade foram rapidamente compreendida pelos alunos nos exemplos dos dados e das moedas. A aplicação desses conceitos para o modelo de gás ideal que ocupa um recipiente dividido (virtualmente) em duas partes iguais pôde ser feita sem grandes dificuldades para casos com poucas partículas. Para o caso com muitas partículas, os alunos apresentaram dificuldades em mensurar grandes quantidades. Entretanto, após explicação explorando o triângulo de Pascal, os estudantes foram capazes de compreender porque uns estados são muito improváveis e compreender a origem da irreversibilidade: é muitíssimo provável que um sistema evolua de baixa multiplicidade para alta multiplicidade e pouquíssimo provável que o sistema evolua de alta multiplicidade para baixa multiplicidade.

A partir dessas ideias, os exemplos da questão 3 do questionário foram discutidos. Para algumas questões, os alunos continuavam usando a intuição

para responder. O debate foi mais aprofundado nos episódios III e V, por retratarem um sistema que pode ser comparado ao gás ideal explorado na aula.

Após a discussão sobre multiplicidade e irreversibilidade, foi apresentada a definição estatística de entropia. Em seguida, explicou-se que a entropia é uma grandeza aditiva e que é uma função crescente da multiplicidade. Uma vez compreendida essa relação entre multiplicidade e entropia, chegou-se à noção estatística da segunda lei da termodinâmica.

Após explorar a segunda lei da termodinâmica, discutiu-se a relação entre entropia, energia e temperatura, apresentando a definição de termodinâmica de temperatura a partir do gráfico $S \times U$. Os alunos apresentaram um pouco de dificuldade para compreender a equação quando ela foi expressa utilizando a fração $1/T$. As dúvidas foram esclarecidas reescrevendo a expressão na forma $T = \Delta U / \Delta S$. Através dessa definição, foi possível verificar que o calor flui espontaneamente do quente para o frio e que no equilíbrio térmico não há troca de calor, duas propriedades importantes da temperatura. O enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica foi apresentado na ocasião.

A última discussão da aula foi sobre máquinas térmicas. Foi mostrado que o rendimento é sempre inferior a 100% pois, para que a segunda lei seja respeitada, uma certa quantidade do calor retirado da fonte quente deve ser rejeitada para a fonte fria. Nessa discussão o enunciado de Kelvin para a segunda lei foi formulado.

O debate sobre a seta do tempo é uma fonte de discussão inspiradora para os alunos. Na aplicação do projeto em sala de aula, os alunos se mostravam estimulados pelo tema. A abordagem dos conceitos de microestado, macroestado e multiplicidade a partir dos jogos de dados e cara ou coroa também se mostrou eficaz. Nesse sentido, o questionário de conhecimentos prévios foi fundamental para determinação do caminho a ser seguido em sala de aula. A participação ativa dos estudantes facilitou a compreensão da definição estatística de entropia, tornando possível a exploração posterior desse conceito.

A definição termodinâmica de temperatura foi muito importante para a compreensão do enunciado de Clausius da segunda lei da termodinâmica.

Alguns alunos sabiam que o calor deveria fluir do corpo mais quente para o mais frio, entretanto não sabiam explicar a razão disso. Essa compreensão se tornou possível para eles como consequência do fato de que em um sistema isolado a entropia nunca diminui ($\Delta S \geq 0$).

Embora a abordagem de máquinas térmicas tenha sido feita de forma superficial devido a escassez de tempo, a percepção de que uma máquina térmica que opere em ciclo não consegue usar toda a energia que recebe de uma fonte também foi compreendida com facilidade.

Capítulo 10

Conclusões

Tradicionalmente, o ensino de física térmica é feito a partir do ponto de vista macroscópico, explorando a lei zero da termodinâmica, a medida de temperatura, calor, trabalho, a primeira lei da termodinâmica e, finalmente, a segunda lei. Nesse contexto, a segunda lei da termodinâmica é abordada a partir do estudo de máquinas térmicas e as ideias de irreversibilidade e entropia são introduzidas. No ensino superior, a abordagem microscópica da física térmica é realizada nos cursos de mecânica estatística e nem sempre as pontes entre as duas abordagens ficam evidentes. As dificuldades encontradas no ensino e aprendizagem da segunda lei da termodinâmica são bem conhecidas por professores e alunos e investigadas, no caso do ensino superior, em trabalhos de pesquisa em ensino de física. No ensino médio, essas dificuldades são acentuadas e, frequentemente, a segunda lei não integra o programa de escolas ou é deixado para o final do período letivo de maneira a ser facilmente descartada.

No ensino superior, em resposta às dificuldades experimentadas pelos alunos no estudo da termodinâmica, alguns autores propuseram uma nova abordagem enfatizando o ponto de vista microscópico. Essa abordagem alternativa tem se mostrado bem sucedida em cursos de graduação. No ensino médio, entretanto, há carência de materiais e propostas didáticas desse tipo. Este trabalho de dissertação, então, representa um passo no sentido de trazer essas abordagens microscópicas para o ensino médio. Apresentamos uma

proposta didática que permite aos estudantes compreender com mais facilidade o conceito de entropia e a segunda lei da termodinâmica. A discussão dos temas tradicionais da termodinâmica (máquinas térmicas, os enunciados de Clausius e Kelvin, etc.) são realizadas com grande simplicidade nessa abordagem.

A proposta foi aplicada em sala de aula, numa turma de ensino médio. Vimos que o questionário prévio teve papel importante para o aluno começar a refletir sobre alguns pontos referentes à aula e para o professor adequar sua abordagem em função da necessidade dos estudantes. Ao longo da aula, os alunos se mostraram motivados a participar e, em relatos posteriores, afirmaram ter gostado da discussão e que jamais haviam pensado sobre a seta do tempo, o ponto de partida de todo o estudo. Os conceitos de macroestado, microestado, multiplicidade e entropia foram entendidos com facilidade. Com isso, a relação entre temperatura e o sentido do fluxo de calor (o enunciado de Clausius) foi obtida em palavras. Da mesma forma, o enunciado de Kelvin da segunda lei pôde ser demonstrado sem muito esforço.

Outras aplicações do conceito de entropia foram exploradas nesta dissertação. A definição termodinâmica de pressão, por exemplo, foi descrita de forma similar à de temperatura. Com isso a condição de equilíbrio mecânico é obtida de forma semelhante à de equilíbrio térmico.

A definição estatística de entropia não é útil apenas para justificar a segunda lei da termodinâmica. Ela também pode ser utilizada para calcular a equação de estado de sistemas simples, de maneira acessível até a estudantes do ensino médio. No caso de gases ideais, obtivemos a equação de Clapeyron ($pV = NkT$) sem muita dificuldade e, com um pouco mais de trabalho, calculamos a relação entre energia interna e temperatura ($U = \frac{3}{2}NkT$). Resultados igualmente interessantes foram obtidos para a “borracha ideal”.

Embora não tenham sido incluídas na aula, a definição termodinâmica de pressão e o cálculo de equações de estado podem, pelo menos em parte, ser apresentados no ensino médio. De qualquer forma, todos certamente caberiam em cursos de física básica ou na licenciatura em física. No material didático preparado para o aluno do ensino médio (apêndice A), incluímos, além do que foi apresentado na aula, a discussão sobre equilíbrio mecânico

e a dedução da equação de Capleyron. Entretanto, nada impede que esse material seja estendido por um professor, tendo como base o que está exposto no texto principal da dissertação.

Este trabalho, então, apresenta uma variedade de aplicações da definição estatística de entropia. Esse ponto de partida abre caminhos para discussões muito ricas que englobam os temas tradicionalmente associados à segunda lei da termodinâmica, mas nos permite ir muito além. Apenas parte desta proposta foi colocada em prática e ainda há muito a ser desenvolvido e testado. Como projeto futuro, esperamos aplicar todo o conteúdo dessa dissertação em sala de aula e avaliar seu efeito na aprendizagem dos estudantes. A proposta também pode ser facilmente aplicada em cursos universitários de física básica ou em disciplinas da licenciatura em física. Iniciativas nesse sentido estão em andamento.

Apêndice A

Manual para o Professor

A.1 Introdução

A segunda lei da termodinâmica é um tema importante na Física e em outras ciências. É um tema com fama de ser de difícil compreensão. A entropia, um conceito fundamental associado à segunda lei da termodinâmica, compartilha a mesma reputação.

A abordagem tradicional da física térmica, em particular da segunda lei da termodinâmica, é essencialmente macroscópica e as dificuldades que os estudantes encontram para compreender a segunda lei a partir desse ponto de vista são reconhecidamente grandes. No ensino superior, essas dificuldades resultaram em propostas alternativas de ensino baseadas no enfoque microscópico e estatístico. No ensino médio, entretanto, não há propostas alternativas abrangentes; a abordagem dominante segue o ponto de vista macroscópico, centrado na análise de máquinas térmicas.

O material apresentado a seguir propõe uma abordagem microscópica para o ensino da segunda lei da termodinâmica, partindo da noção estatística de entropia. Com essa abordagem, a maioria dos resultados da termodinâmica clássica podem ser obtidos sem muita dificuldade: a irreversibilidade da “seta do tempo”, a definição de temperatura absoluta, os enunciados de Clausius e Kelvin para a segunda lei e a eficiência de máquinas térmicas são exemplos explorados neste material e podem ser ensinados em cursos introdutórios de física tanto no nível médio quanto no superior.

A abordagem estatística não produz apenas explicações claras para a segunda lei e seus principais resultados. Ela também permite que equações de estados de sistemas simples como um gás ideal ou uma fita elástica sejam obtidas com relativa facilidade, o que pode ser explorado nos cursos básicos do ensino superior ou em disciplinas das licenciaturas em física. No ensino médio, o tema pode ser estudado opcionalmente, como aprofundamento dos resultados anteriores.

Acreditamos que uma abordagem estatística como a presente nesse material permite explicar fenômenos térmicos a partir de um ponto de vista mais simples para os alunos. É um fato que os estudantes costumam preferir modelos microscópicos para explicar fenômenos térmicos. É importante res-

saltar que a abordagem microscópica não exclui os conceitos macroscópicos ensinados tradicionalmente. Na verdade, o que se espera é uma abordagem unificada, mostrando que pontos de vista macroscópicos e atomísticos são complementares. Afinal, todo sistema macroscópico é constituído por partículas atômicas.

A.2 Organização e Utilização do Material Didático

O material didático, como já mencionamos, segue uma abordagem essencialmente estatística da segunda lei da termodinâmica e do conceito de entropia, semelhante em alguns aspectos às adotadas no ensino superior, mas acessível ao ensino médio. Nessa proposta de ensino, a segunda lei continuará ocupando o lugar usual na sequência de ensino de física térmica, após a lei zero da termodinâmica, escalas termométricas, calor, gases ideais e a primeira lei da termodinâmica. A abordagem da primeira lei pode ser a tradicional, presente nos livros textos de ensino médio, desde que seja introduzida a relação entre energia interna, calor e trabalho.

Módulo	Nível de ensino
I. A Seta do Tempo	Para alunos do ensino médio. Também pode ser utilizado em cursos do ciclo básico universitário e licenciaturas.
II. Entropia e Temperatura	Para alunos do ensino médio. Também pode ser utilizado em cursos do ciclo básico universitário e licenciaturas.
III. Entropia e Pressão	Pode ser utilizado como estudo complementar no ensino médio. Mais apropriado a alunos de curso superior.
IV. Desigualdade de Clausius	Apropriado a alunos de curso superior. Pode ser utilizado como estudo complementar no ensino médio.
V. Equações de Estado	Mais apropriado ao ensino superior.

Tabela A.1: Nível de ensino recomendado para utilização dos módulos.

O material didático é composto por cinco módulos, organizados sequenci-

almente e divididos de acordo com o grau de aplicabilidade nos ensinos médio e superior. Isso facilita ao professor seguir o material até um ponto adequado ao propósito do curso e interesse dos alunos. A tabela A.1 apresenta de forma resumida em que nível de escolaridade cada módulo do material didático pode ser utilizado. Os módulos são apresentados a seguir.

I. Irreversibilidade e a Seta do Tempo

O ponto inicial da discussão da segunda lei é a questão da *seta do tempo*: os fenômenos a nossa volta têm uma ordem cronológica que não pode ser revertida, embora as leis fundamentais que explicam microscopicamente esses fenômenos não diferenciem o passado do futuro. Na tentativa de entender a origem dessa irreversibilidade, exploramos no módulo os conceitos de microestado, macroestado e multiplicidade. Esses conceitos são utilizados para explicar a origem da seta do tempo e a entropia é introduzida como uma forma conveniente de expressar a multiplicidade. Assim, a segunda lei da termodinâmica é formulada em termos do aumento (ou melhor, não diminuição) da entropia de um sistema isolado. Para abordagem desse tema em sala de aula, sugerimos algumas atividades práticas que ilustram a irreversibilidade em sistemas com muitas partículas e a possível reversibilidade em sistemas de poucas partículas. Essas atividades estão descritas mais à frente.

Este módulo pode ser apresentado sem dificuldade no ensino médio; tanto as ideias quanto a linguagem matemática são acessíveis aos alunos. A discussão da seta do tempo é uma forma de atrair os alunos para o tema da segunda lei da termodinâmica, possivelmente mais interessante que a abordagem baseada em máquinas térmicas.

II. Entropia e Temperatura

Após a discussão sobre a seta do tempo e a formulação entrópica da segunda lei da termodinâmica, a temperatura absoluta é introduzida a partir da relação entre entropia e a energia interna. Isso permite uma compreensão mais geral do conceito de temperatura. Mostramos que essa definição de temperatura é compatível com nossa experiência cotidiana, verificando que o calor

nunca flui espontaneamente de um corpo frio para um quente (enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica). A definição termodinâmica de temperatura também nos permite discutir as máquinas térmicas, juntamente com o enunciado de Kelvin e o limite de Carnot para a eficiência dessas máquinas.

Este módulo também pode ser apresentado no ensino médio. A definição termodinâmica de temperatura complementa a definição termométrica de temperatura, que deve ter sido introduzida no início do estudo de física térmica, mostrando que é possível falar de temperatura de maneira independente da substância termométrica e que esse conceito se aplica mesmo a sistemas que não são constituídos por átomos (radiação, por exemplo). O módulo contém os tópicos usualmente tratados no ensino médio quando se apresenta a segunda lei: máquinas térmicas e os enunciados de Clausius e Kelvin. Esses tópicos são abordados de uma forma extremamente simples, que se tornou possível pela discussão prévia da relação entre entropia, energia e temperatura.

III. Entropia e Pressão

Passando de temperatura para pressão, a terceira parte do material discute como o conceito de pressão pode ser expresso a partir da relação entre entropia e volume, num processo análogo ao da definição de temperatura a partir da entropia e energia interna. Mostramos assim que o princípio do aumento da entropia leva à condição de equilíbrio mecânico (equilíbrio de pressões).

Um cálculo simples nos permite encontrar a relação entre entropia e volume para um gás ideal. Com isso, a equação de estado do gás ideal $pV = NkT$ é facilmente calculada, demonstrando que a pressão nesse tipo de gás é essencialmente um efeito entrópico.

Este módulo é acessível ao ensino médio, embora o nível de dificuldade seja um pouco maior que dos módulos anteriores. Ele deve ser visto como uma extensão do material que o precede, que pode ou não ser aplicada dependendo da avaliação do professor. No ensino superior o material pode ser usado sem problemas. A relação entre entropia e pressão não integra tradicionalmente

o currículo do ensino médio, mas permite obter um resultado importante, a equação do gás ideal, e nos mostra que calculando a entropia podemos encontrar equações de estado.

IV. A Desigualdade de Clausius e a Identidade Termodinâmica

No módulo IV, discutimos dois resultados importantes no estudo da termodinâmica, a *desigualdade de Clausius* e a *identidade termodinâmica*. Para demonstrar o primeiro resultado, retomamos o estudo sobre a variação de entropia numa troca de calor entre dois reservatórios térmicos e ampliamos esse estudo para trocas de calor entre outros tipos de sistema. Já a identidade termodinâmica é obtida a partir das definições termodinâmicas de temperatura e pressão. A relação entre a primeira lei da termodinâmica, a identidade termodinâmica e a desigualdade de Clausius também é discutida.

Este módulo deve ser visto como uma extensão dos módulos II e III. Assim como no módulo III, o nível de dificuldade é maior que a do material inicial, podendo ou não ser aplicado ao ensino médio dependendo da avaliação do professor. No ensino superior, o material pode ser utilizado sem problemas.

V. Equações de Estado de Sistemas Simples

O quinto módulo apresenta cálculos mais elaborados, talvez não acessíveis a alunos do ensino médio, embora aplicáveis em cursos introdutórios de nível superior. A relação entre temperatura e a energia cinética média dos átomos de um gás monoatômico ideal é obtida a partir do cálculo da entropia em função da energia interna. O cálculo é semelhante ao usado para obter a relação entre entropia e volume, porém mais abstrato.

Uma aplicação semelhante à do gás ideal é feita à “borracha ideal”, um modelo simples que descreve muitas das propriedades de uma fita elástica. Um cálculo similar ao do gás ideal permite obter a entropia como função do comprimento da fita e, com isso, descrever as surpreendentes propriedades termodinâmicas desse sistema.

A.3 Irreversibilidade na Sala de Aula

Os conceitos de microestado e macroestado e a origem da irreversibilidade, temas centrais do Módulo I, podem ser explorados em atividades práticas com os alunos. Um primeiro exemplo é pedir para que cada aluno lance uma moeda para cima e anote o resultado (cara ou coroa). Após verificar o número total de caras e coroas, discute-se a probabilidade de todas as moedas caírem com a cara (ou a coroa) voltada para cima, e como esta probabilidade depende do número de moedas lançadas. Em turmas grandes, um subgrupo dos alunos pode ser considerado para lançar um número pequeno de moedas. Em turmas pequenas, os alunos podem lançar mais de uma moeda no caso de grandes números.

Uma montagem simples que pode substituir ou complementar a primeira atividade está apresentada na referência [1]. Para a prática, o professor deve levar para sala de aula algumas bolinhas de gude (40, por exemplo para cada *kit*) e uma caixa (com uma tampa removível) dotada de uma divisória com uma fenda central que permita a passagem das bolinhas uma a uma, como apresentado na figura A.1. Coloca-se uma certa quantidade de bolinhas em uma das metades (esquerda ou direita) da caixa, que em seguida é tampada e agitada. Ao abri-la, conta-se o número de bolinhas em cada um dos lados. Pode-se tampar, agitar e abrir a caixa sucessivas vezes e verificar se o número de bolinhas em um dos lados se torna muito maior que o número de bolinhas do outro lado. Fazendo essa experiência com números diferentes de bolinhas, pode-se discutir a reversibilidade de sistemas pequenos.

Outra proposta prática também de baixo custo e de simples confecção é descrito em [2]. Para essa atividade são utilizadas uma garrafa PET, uma pequena mangueira de borracha transparente e algumas bolinhas de gude de duas cores diferentes (metade delas preta e a outra metade transparente, por exemplo). Para a atividade, fecha-se uma das extremidades da mangueira, introduz-se as bolinhas na mangueira de modo que as bolinhas de mesma cor fiquem juntas e conecta-se a mangueira ao gargalo da garrafa. Com a montagem pronta, agita-se o sistema de modo que todas as bolinhas saiam da mangueira e depois retornem para ela. Estuda-se, então, o número



Figura A.1: Material e montagem da caixa para atividade em sala de aula [1].

de configurações possíveis e a probabilidade de se obter novamente as bolinhas agrupadas por cores, como foi organizado inicialmente. Os materiais utilizados e a montagem da garrafa e mangueira estão apresentados da na figura A.2.



Figura A.2: Material e montagem de experimento com garrafa PET, mangueira e bolinhas de gude [2].

Espera-se com essas atividades que o aluno compreenda melhor a origem da irreversibilidade e a condição de que esse princípio, por estar associado a uma argumentação estatística, é valido somente para sistemas com grande número de partículas.

Referências

- [1] C. F. M. Rodrigues, *Irreversibilidade e Degradação da Energia Numa Abordagem para o Ensino Médio*, Dissertação (Mestrado em Ensino de Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2014).
- [2] P. V. S. Souza, P. M. C. Dias, F. M. P. Santos, *Ensinando a natureza estatística da segunda lei da termodinâmica no Ensino Médio*, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 35, n. 2, art. 2502 (2013).

Apêndice B

A 2ª Lei da Termodinâmica (I): A Seta do Tempo

A origem da segunda lei da termodinâmica esteve relacionada ao estudo das máquinas térmicas. No entanto, essa lei possui aplicação muito mais ampla do que problemas de engenharia. Veremos a seguir como a segunda lei da termodinâmica e uma grandeza chamada entropia estão relacionados à “seta do tempo”, a ideia de que o fluxo do tempo não pode ser revertido.

B.1 Irreversibilidade e a Seta do Tempo

A cada dia que passa ficamos um pouco mais velhos. Nunca voltamos ao passado para repetir exatamente um dia que já vivemos. Sabemos que o tempo segue um sentido, ele sempre vai do passado para o futuro. Mas, por que isso ocorre? Quais leis da física explicam essa “propriedade” do tempo? Há alguma explicação para isso?

A figura B.1 é uma fotografia estroboscópica. Olhando para a imagem, qualquer pessoa pode identificar a sequência cronológica do movimento. Sabemos intuitivamente que o movimento se inicia no trampolim e termina na piscina; é altamente improvável que nessa sequência de imagens a pessoa tenha saído da água e finalizado seu movimento em pé sobre o trampolim.

Muitos fenômenos do nosso dia a dia nos permitem reconhecer facilmente



Figura B.1: Imagem estroboscópica de um salto de trampolim.

o sentido da passagem do tempo. Esses fenômenos são chamados de *irreversíveis*. Através deles somos capazes de perceber que do presente seguiremos para o futuro e não para o passado. Se não fosse assim, pipoca viraria milho e galinhas virariam pintinhos. O tempo segue um sentido único, do passado para o futuro. Sendo a irreversibilidade um aspecto tão geral do nosso dia a dia, seria de se esperar que existisse uma lei fundamental da física, válida para qualquer tipo de sistema, que explicasse isso. Entretanto, as leis físicas mais fundamentais, aquelas que descrevem as interações entre as partículas e campos que conhecemos, não distinguem passado de futuro.

Tomemos como exemplo o movimento de um planeta em torno de uma estrela, que é bem descrito pelas leis de Newton da mecânica e gravitação universal. Considerando o planeta e a estrela como partículas, não há nenhum sentido privilegiado para a passagem do tempo. Uma foto estroboscópica da órbita do planeta não permitiria identificar o sentido da rotação deste em torno da estrela.

Podemos pensar também na colisão elástica de dois átomos. Se pudessemos filmar essa colisão e passássemos o filme de trás para frente, ainda assim a cena faria sentido, sem nenhuma estranheza que permitisse identificar a troca. Entretanto, quando um copo de vidro quebra após cair no

chão a natureza irreversível desse processo fica evidente, embora ele seja o resultado de colisões atômicas em princípio reversíveis. Mesmo a primeira lei da termodinâmica não ajuda nesse caso. Podemos nos basear no princípio da conservação de energia para afirmar que ao longo da queda o copo perdeu energia potencial gravitacional e ganhou energia cinética até que, no impacto, essa energia cinética foi convertida em energia dos fragmentos e corpos vizinhos. Não há nada na primeira lei que impeça esses processos de ocorrerem no sentido contrário, desde que a energia seja conservada. A lei não contempla a dificuldade de se juntar os cacos de vidro e torná-los novamente copo sobre a pia.

A seta do tempo coloca, portanto, duas questões que devem ser respondidas:

- Por que os fenômenos à nossa volta são irreversíveis?
- Porque essa irreversibilidade não aparece em sistemas “pequenos” (com poucas partículas)?

Para entender melhor essas questões é preciso conhecer os conceitos de microestado, macroestado e multiplicidade, que serão apresentados nas próximas seções.

B.2 Macroestado e Microestado: Jogo de Dados

Os conceitos de microestado e macroestado estão relacionados com a diferenciação ou não cada elemento que compõe um sistema. Para compreender de forma mais simples o significado de microestado e macroestado, vamos considerar o lançamento de dois dados de seis lados.

Para um único dado temos seis resultados possíveis e igualmente prováveis, considerando que os dados não são viciados. Somando os resultados dos dois dados, teremos 11 valores possíveis, de 2 a 12. Entretanto, esses valores não são equiprováveis. A figura B.2 mostra isso; alguns resultados são mais facilmente obtidos do que outros, pois existem mais formas de se chegar a

eles. Por exemplo, existem 6 diferentes maneiras da soma resultar em 7 e apenas uma maneira desse resultado ser 12.

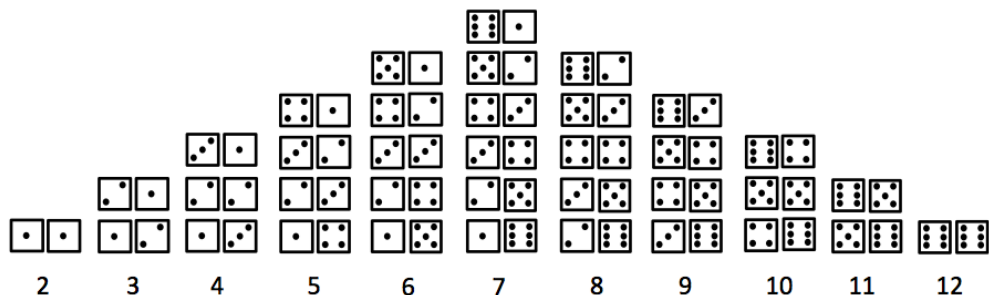


Figura B.2: Possíveis resultados de jogo com dois dados. Os pares de dados representam microestados e os números (somadas) são os macroestados.

Temos então 36 (6×6) maneiras diferentes dos dois dados caírem, ilustradas pelos pares mostrados na figura B.2. Cada uma dessas maneiras representa o que chamaremos de um *microestado*, ou seja, a descrição mais detalhada possível do resultado de um lançamento dos dois dados: qual o resultado do primeiro dado e qual o do segundo dado. No jogo de dados normalmente não estamos interessados no resultado individual de cada dado, só precisamos conhecer a soma deles. Nesse caso, o valor da soma especifica o *macroestado* do sistema. Por exemplo, o macroestado correspondente ao valor 10 da soma pode ser obtido com três microestados diferentes: 6 e 4, 5 e 5, e 4 e 6 (veja a coluna 10 na figura B.2). Note que a descrição do microestado envolve a identificação do primeiro e segundo dados: 6 e 4 é um microestado diferente de 4 e 6.

Uma representação equivalente à da figura B.2 está mostrada na figura B.3 (esta representação parece ser a preferida pelos professores de matemática). A figura mostra os 36 microestados possíveis e equiprováveis, etiquetados pelo macroestado correspondente. Vemos novamente que alguns macroestados aparecem mais frequentemente do que outros. Por exemplo, o macroestado correspondente à soma 10 aparece 3 vezes, com já vimos.

Num sistema físico mais típico, como um objeto macroscópico composto

+	•	•	•	•	•	•
•	2	3	4	5	6	7
•	3	4	5	6	7	8
•	4	5	6	7	8	9
•	5	6	7	8	9	10
•	6	7	8	9	10	11
•	7	8	9	10	11	12

Figura B.3: Possíveis resultados de jogo com dois dados. Cada quadro identifica um microestado, etiquetado pelo macroestado correspondente. As três maneiras diferentes de se obter soma igual a 10 estão destacadas.

por muitas partículas, o microestado especificaria a posição e velocidade de cada partícula individualmente. Já o macroestado seria dado pelo volume, temperatura e outras grandezas macroscópicas necessárias para descrever a situação desse objeto.

B.3 Cara ou Coroa?

Microestados e macroestados também aparecem num jogo de cara ou coroa. Se a moeda não é viciada, ao jogá-la teremos iguais probabilidades de obter cara ou coroa (50% de chance para cada um dos resultados, desprezando a possibilidade de a moeda equilibrar-se na posição vertical). Podemos dizer que a moeda é um sistema de dois estados (cara ou coroa) e que eles são igualmente prováveis. Da mesma forma, se utilizarmos uma segunda moeda, esta também terá dois estados equiprováveis (cara ou coroa). Jogando as duas moedas teremos quatro resultados possíveis: cara e cara, cara e coroa, coroa e cara, coroa e coroa. Como esses resultados são igualmente prováveis, teremos uma probabilidade de 25% para cada um deles, como apresentado na tabela B.1.

Os microestados do sistema de duas moedas são as quatro configurações

Moeda 1	Moeda 2	Probabilidade
Cara	Cara	1/4
Cara	Coroa	1/4
Coroa	Cara	1/4
Coroa	Coroa	1/4

Tabela B.1: Resultados de cara ou coroa jogado com duas moedas: as quatro configurações são igualmente prováveis.

mencionadas acima e mostradas na tabela B.1. Conhecendo o microestado sabemos qual é a face visível de cada uma das moedas. Mas, vamos supor que não nos interessa ter uma descrição tão detalhada das moedas e que precisamos saber apenas quantas delas deram coroa. Nesse caso, teríamos apenas três resultados possíveis para uma jogada: nenhuma coroa, uma coroa e duas coroas. Esses são os nossos macroestados, e eles não seriam equiprováveis. A probabilidade de obter duas coroas é 25%, pois a esse macroestado só corresponde um microestado dos quatro possíveis. Pelo mesmo raciocínio, a probabilidade do resultado ser nenhuma coroa (ou seja, duas caras) também é 25%. Já a probabilidade de encontrar apenas uma coroa é 50%, pois a esse macroestado correspondem dois microestados (cara e coroa, coroa e cara). A tabela B.2 mostra os macroestados e suas respectivas probabilidades.

Macroestado	Probabilidade
Nenhuma coroa	1/4
Uma coroa	$1/4 + 1/4 = 1/2$
Duas coroas	1/4

Tabela B.2: Resultados de cara ou coroa com duas moedas, num jogo em que apenas o número de coroas é relevante. As probabilidades dos resultados (os macroestados) não são iguais.

B.4 Multiplicidade

Quando discutimos o jogo de dados, vimos que é mais provável encontrar a soma igual a 7 do que 12. A explicação para isso foi a de que existem seis maneiras diferentes de se obter a soma 7 e apenas uma forma de se chegar a 12. Encontramos algo semelhante no jogo de cara e coroa com duas moedas. É mais provável encontrar uma coroa do que nenhuma porque existem duas maneiras de se chegar ao primeiro resultado e apenas uma de se obter o segundo. Nos dois exemplos é fácil perceber que probabilidade de se encontrar um determinado macroestado é proporcional ao número de microestados que podem ser associados a esse macroestado. A esse número de microestados chamamos de *multiplicidade* do macroestado. Representaremos a multiplicidade pela letra grega Ω .

Falar em duas moedas, ou dois dados, para introduzir as ideias de microestado, macroestado e multiplicidade pode ser conveniente, mas esses não são sistemas físicos muito interessantes. Entretanto, eles fornecem uma base para a discussão de sistemas mais importantes do ponto de vista termodinâmico.

Dando um passo nesse sentido vamos estudar um modelo simplificado de gás ideal. Vamos considerar um sistema de partículas de dimensões desprezíveis no interior de um recipiente que tem dois lados, “esquerdo” e “direito”, de igual volume. A probabilidade de uma das partículas ser encontrada na metade da direita desse recipiente é igual à probabilidade dela ser encontrada no lado esquerdo. No modelo que discutiremos cada partícula tem apenas duas “posições”: esquerda ou direita. Iremos ignorar por enquanto a variação contínua das posições e as velocidades que deveriam ser consideradas em uma descrição mais realista. Nessa análise cada partícula se comporta como se fosse uma moeda; em vez de cara ou coroa temos esquerda ou direita.

Da mesma forma que nos exemplos anteriores, um microestado desse gás é determinado pela especificação do lado do recipiente em que se encontra cada partícula, ou seja, pela descrição mais detalhada possível (dentro do modelo) da configuração do sistema. Já o macroestado será dado pelo número de partículas que está de cada lado, uma descrição menos detalhada do que a de um microestado porém mais útil do ponto de vista macroscópico.

Por exemplo, em um recipiente com apenas uma partícula há dois microestados igualmente prováveis: partícula do lado esquerdo ou partícula do lado direito. A figura B.4 ilustra essas configurações. Note que não há uma barreira física entre os dois lados do recipiente; na figura, a linha divisória marca apenas a fronteira entre as duas metades. Nesse caso (não muito interessante do ponto de vista termodinâmico), os macroestados coincidem com os microestados e portando também são equiprováveis.



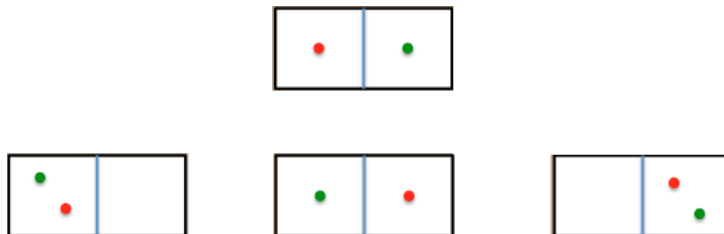
Figura B.4: Microestados de uma única partícula num recipiente. Nesse caso os macroestados (se insistirmos em falar neles) coincidem com os microestados.

Com duas partículas, temos uma situação um pouco mais interessante que a anterior. Como no caso das duas moedas, temos quatro microestados igualmente prováveis e três macroestados que ocorrem com diferentes probabilidades. As configurações correspondentes a esses microestados e macroestados estão mostradas na figura B.5. Acima de cada macroestado estão os microestados associados a ele. A figura B.5 também mostra as multiplicidades dos macroestados, facilmente encontradas contando as “caixinhas” sobre o cada um desses estados.

A multiplicidade do macroestado com uma partícula de cada lado é $\Omega = 2$, enquanto a dos macroestados com as duas partículas do mesmo lado é $\Omega = 1$. Por essa razão, nesse caso é duas vezes mais provável encontrar as partículas uniformemente distribuídas do que concentradas em um determinado lado.

No caso de quatro partículas, os microestados, macroestados e multiplicidades estão mostrados na figura B.6. A situação é semelhante à encontrada com duas partículas, com uma diferença importante: agora a multiplicidade do macroestado em que as partículas estão uniformemente distribuídas é seis vezes maior (não apenas duas vezes maior) que a do macroestado com todas as partículas de um certo lado.

Microestados:



Macroestados:

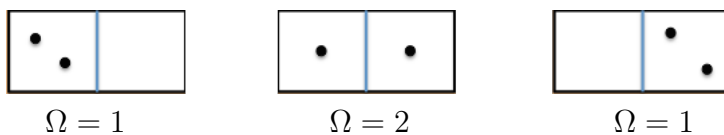


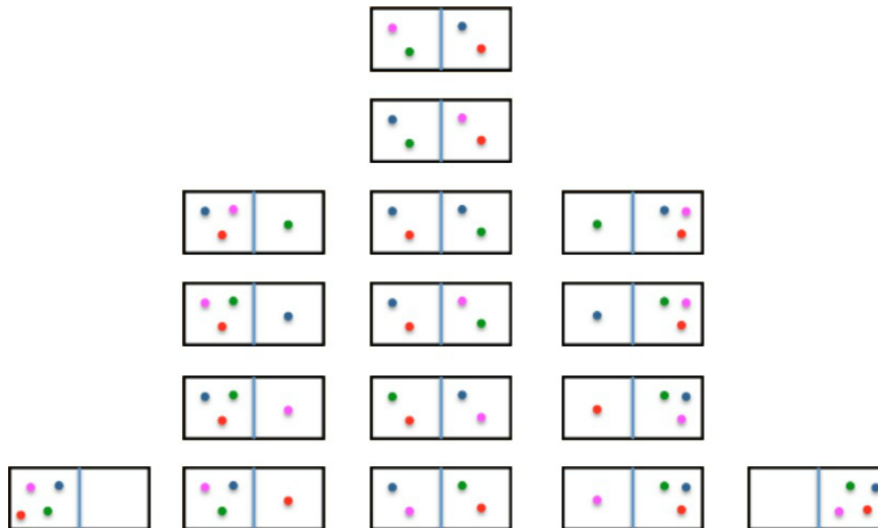
Figura B.5: Microestados e macroestados de um sistema de duas partículas. As multiplicidades Ω dos macroestados estão indicadas.

Vimos nesses exemplos que a multiplicidade depende do número total de partículas e de quantas estão em cada parte do recipiente. A multiplicidade nada mais é que o número de maneiras diferentes de escolher n partículas (as que ficarão do lado esquerdo) de um total de N partículas, ou seja, é a combinação de N elementos agrupados n a n , $C(N,n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$. Portanto, a multiplicidade de um macroestado de um sistema de N partículas em que n estão num dos lados (como mostrado na figura B.7) é dada por

$$\Omega(N,n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}. \quad (\text{B.1})$$

Uma forma simples de se calcular as multiplicidades dadas pela equação (B.1) é construindo o triângulo de Pascal. Um triângulo de Pascal com N indo de 1 a 18 está mostrado na figura B.8 (o número n varia ao longo de uma das linhas e N aumenta do topo para a base do triângulo). Analisando o triângulo linha a linha vemos que, à medida que N aumenta, a multiplicidade dos macroestados em que as partículas estão uniformemente distribuídas pelo recipiente ($n \approx N/2$ torna-se muitíssimo maior que a multiplicidade dos macroestados em que as partículas concentram-se em um dos lados ($n \approx 0$ ou

Microestados:



Macroestados:

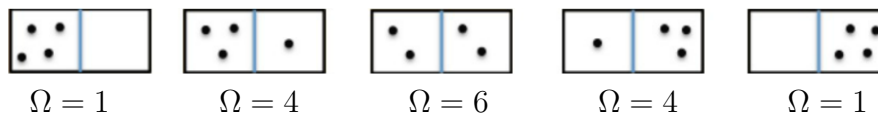


Figura B.6: Microestados, macroestados e multiplicidades para um sistema de quatro partículas.

$n \approx N$). Por exemplo, para $N = 18$, a última linha mostrada na figura B.8, a multiplicidade do macroestado com $n = N/2$ é $\Omega = 48.620$, quase 50 mil vezes maior que a multiplicidade do macroestado correspondente a $n = 0$. Se somarmos a esse número a multiplicidade dos estados com $n = N/2 \pm 1$ e $n = N/2 \pm 2$ encontraremos cerca de 200 mil microestados. O número total de microestados de um sistema de N partículas é 2^N , o que dá cerca de 260 mil. Portanto, para $N = 18$ os macroestados próximos à distribuição uniforme de partículas correspondem à grande maioria dos microestados acessíveis ao sistema.

É importante notar que $N = 18$ não é um número grande, pelo menos se comparado ao número de moléculas encontradas em uma quantidade típica de gás, que é da ordem de 10^{23} . O triângulo de Pascal não é uma grande ajuda

for removida, todos sabemos que o gás fluirá para a metade vazia até ocupar uniformemente todo o recipiente, atingindo o que chamamos de estado de *equilíbrio*. Esse é um exemplo padrão de irreversibilidade porque, afinal, ninguém diria que o gás pode voltar espontaneamente a ocupar uma metade do recipiente deixando um vácuo na outra.

Para entender a causa dessa irreversibilidade, vamos retornar ao modelo simples de gás da seção anterior. O estado inicial do sistema, no momento da retirada da parede, corresponde a todas as partículas em um dos lados do recipiente. A multiplicidade dessa macroestado é $\Omega = 1$, como vimos nos exemplos que discutimos. Já o estado de equilíbrio, que corresponde a macroestados com distribuição homogênea de partículas, tem multiplicidade imensamente maior ($\Omega \gg 1$). A irreversibilidade surge porque é muito mais fácil ir de um macroestado de baixa multiplicidade (e portanto pouco provável) para um de alta multiplicidade (muito provável) do que realizar espontaneamente o caminho inverso. Se o número de partículas for muito grande, ou seja, se o sistema for macroscópico, será praticamente obrigatório ir para o estado de equilíbrio e praticamente impossível sair dele. A figura B.9 ilustra essa relação entre a seta do tempo e o aumento da multiplicidade em sistemas macroscópicos. É importante notar que nossa explicação mostra que a seta do tempo é um efeito estatístico, causado pelo fato de vivermos num mundo com muitas partículas. Num mundo microscópico, com poucas partículas, é possível e comum encontrarmos processos reversíveis.

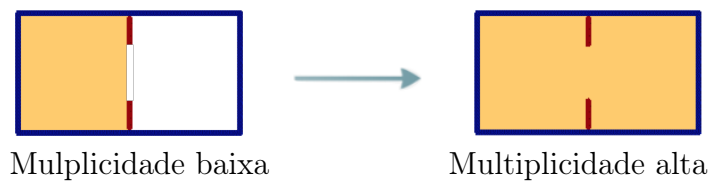


Figura B.9: Expansão livre de um gás. Em um sistema com muitas partículas, é muitíssimo provável (obrigatório) a evolução de baixa multiplicidade para alta multiplicidade e pouquíssimo provável (impossível) uma evolução de alta multiplicidade para baixa multiplicidade. A seta do tempo está indicada na figura.

Desse ponto de vista estatístico, o estado de equilíbrio corresponderá ao

macroestado de maior multiplicidade do sistema. Chegamos com isso a um enunciado da segunda lei da termodinâmica: *a multiplicidade de um sistema isolado nunca diminui*. Nas palavras de Ludwig Boltzmann, o responsável pela solução estatística da questão da seta do tempo:

“Na maioria dos casos o estado inicial será um estado muito improvável. A partir dele o sistema evolui rapidamente para estados mais prováveis até finalmente atingir o estado mais provável, isto é, o estado de equilíbrio térmico. [...] O sistema de partículas sempre evolui de um estado improvável para um estado provável.”

B.6 Entropia

Uma característica da multiplicidade é que para um sistema composto por dois subsistemas (1 e 2) de multiplicidades Ω_1 e Ω_2 , a multiplicidade é determinada pelo produto $\Omega_1 \times \Omega_2$. Ou seja, a multiplicidade não é uma grandeza aditiva. Esse “problema” é resolvido pela introdução de uma nova grandeza, a *entropia*, representada pela letra S e definida como

$$S = k \ln \Omega, \tag{B.2}$$

onde k é a constante de Boltzmann, introduzida nessa definição por razões históricas ($k \approx 1,38 \times 10^{-23}$ J/K).

O logaritmo torna a entropia uma grandeza aditiva (ou extensiva, como se diz na termodinâmica). Para um sistema composto por dois subsistemas de entropias $S_1 = k \ln \Omega_1$ e $S_2 = k \ln \Omega_2$ (figura B.10), a entropia total é a

soma das entropias de cada parte:

$$\begin{aligned}
 S_{Total} &= k \ln \Omega_{Total} \\
 &= k \ln(\Omega_1 \times \Omega_2) \\
 &= k(\ln \Omega_1 + \ln \Omega_2) \\
 &= S_1 + S_2
 \end{aligned}$$

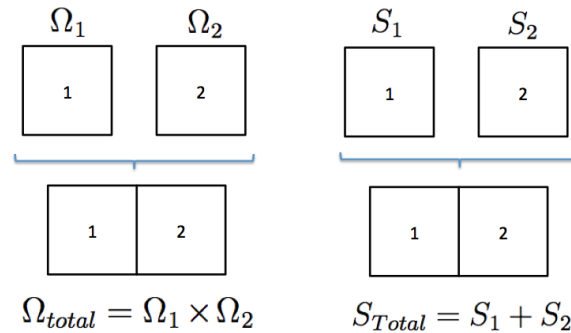


Figura B.10: A multiplicidade e entropia de um sistema composto. A entropia é uma grandeza aditiva (extensiva), ao contrário da multiplicidade.

Além dessa propriedade, é importante ressaltar que a entropia é sempre positiva, já que $\Omega \geq 1$. Ela também é uma função crescente da multiplicidade, ou seja, se a multiplicidade nunca é reduzida num sistema isolado, o mesmo ocorre para entropia. Isso nos leva a reescrever a segunda lei da termodinâmica da seguinte forma:

A entropia de um sistema isolado nunca diminui.

Esta é uma das formulações canônicas da segunda lei da termodinâmica. Nenhuma outra lei física define um sentido para a passagem do tempo como a segunda lei. Como vimos, as leis microscópicas da física não distinguem passado de futuro. Dizer que a entropia de um sistema isolado nunca diminui significa afirmar que ela aumenta ou permanece constante. Se a entropia

aumentar durante o processo, este não pode ser revertido, pois isso violaria a segunda lei. Processos desse tipo são ditos *irreversíveis*, caracterizados por $\Delta S > 0$. Se a entropia permanecer constante no processo ($\Delta S = 0$), esse pode ser revertido sem violar a segunda lei. Muito naturalmente, processos como esse são ditos *reversíveis*.

Apêndice C

A 2^a Lei da Termodinâmica (II): Entropia e Temperatura

C.1 Entropia, Energia e Temperatura

Já vimos como a noção de entropia (ou multiplicidade) levou à explicação da seta do tempo e à segunda lei da termodinâmica. Discutiremos agora o que acontece quando combinamos os conceitos de energia e entropia. Veremos que isso leva a uma compreensão mais profunda do que seja temperatura e a uma nova formulação da segunda lei.

C.1.1 O Conceito de Temperatura

Temperatura é um dos conceitos mais fundamentais da termodinâmica e também um dos mais difíceis de compreender e definir. Usualmente, chamamos de temperatura *a quantidade que informa quão quente ou frio é um objeto em relação a algum padrão*. Essa descrição, embora correta, não é muito precisa (o que é “algum padrão?”). Uma formulação mais cuidadosa é a definição termométrica: *temperatura é aquilo que se mede com um termômetro*. Essa definição obviamente não favorece a compreensão do conceito de temperatura, na medida em que depende de uma escolha mais ou menos arbitrária do que seja um termômetro.

A temperatura também é associada à propriedade fundamental dos siste-

mas termodinâmicos de atingirem o equilíbrio após contato térmico. Temperatura é a “coisa” que é igual quando dois objetos estão em equilíbrio. Nesse contexto, contato (térmico) significa que os objetos podem trocar energia espontaneamente na forma de calor e a temperatura é a grandeza que se torna igual para os objetos quando o equilíbrio é estabelecido, ou seja, quando não há mais troca de calor. Isso leva a uma caracterização da temperatura como uma medida da tendência de um objeto dar espontaneamente energia ao entorno. Para dois corpos em contato térmico, *o calor tende a fluir espontaneamente do corpo que possui a maior temperatura para o corpo de menor temperatura.*

A caracterização da temperatura a partir do equilíbrio térmico está na base da noção de termômetro, mas não ajuda a escolher uma substância ou escala termométrica, ou seja, não resolve a ambiguidade inerente à definição operacional.

Outra maneira usual de compreender o conceito de temperatura é associá-lo ao grau de agitação das partículas de um corpo. Contudo, essa relação entre temperatura e agitação térmica não é a mesma para diferentes tipos de sistema. Outro problema dessa associação é que existem sistemas termodinâmicos que não são formados por átomos, mas mesmo assim podem possuir temperatura, como a radiação eletromagnética.

Na próxima seção discutiremos uma definição mais abrangente e menos ambígua de temperatura, que engloba as características apresentadas acima e que nos permite explorar as consequências da segunda lei com grande facilidade.

C.1.2 Definição Termodinâmica de Temperatura

A entropia de um sistema termodinâmico é definida a partir do conceito de multiplicidade, ou seja, quantos microestados estão associados a um determinado estado macroscópico. Esse estado é caracterizado por quantidades igualmente macroscópicas como o volume V , o número de partículas N e a energia interna U . Como diferentes macroestados têm diferentes multiplicidades, a entropia deve ser uma função dessas variáveis, $S = S(U, V, N)$.

Vamos supor, por hora, que o volume e o número de partículas estão fixos, de modo que podemos pensar na entropia como função apenas da energia interna, $S = S(U)$. Uma relação típica entre a entropia e a energia está ilustrada no gráfico da figura C.1.

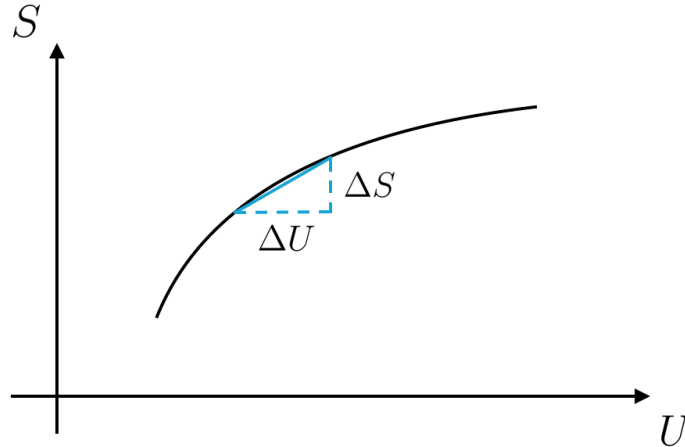


Figura C.1: Gráfico típico da entropia (S) em função da energia interna (U) de um sistema termodinâmico. A temperatura T é dada pela inclinação da curva: $1/T = \Delta S/\Delta U$.

A definição termodinâmica de temperatura (T) é

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U} \quad (\text{C.1})$$

onde ΔU é uma pequena variação da energia interna e ΔS a correspondente mudança na entropia. Essas variações estão mostradas na figura C.1. Essa definição é equivalente a dizer que

$$T = \frac{\Delta U}{\Delta S}, \quad (\text{C.2})$$

embora essa forma seja menos usada pois é mais comum trabalharmos com a função $S(U)$ do que com sua inversa.

Uma aplicação importante desses conceitos pode ser realizada no caso dos sistemas conhecidos como *reservatórios térmicos*. Estes são definidos como sistemas tão grandes que podem perder ou ganhar calor sem alteração de

sua temperatura e de variáveis termodinâmicas como volume e número de partículas. Um reservatório térmico só interage termicamente com outros sistemas. Trocas de energia com um reservatório envolvem apenas transferências de calor, sem realização de trabalho. Se o trabalho W é nulo, a primeira lei da termodinâmica nos permite afirmar que a variação da energia deve-se somente à troca de calor Q :

$$\Delta U = Q - W,$$

$$W = 0 \implies \Delta U = Q.$$

Então, a variação da entropia em um reservatório térmico pode ser escrita como

$$\Delta S = \frac{Q}{T}, \quad (\text{C.3})$$

Deve-se notar que, como a temperatura do reservatório é constante, a expressão (C.3) pode ser utilizada para qualquer valor de Q , não apenas para pequenas trocas de calor.

A definição termodinâmica nos permite caracterizar altas e baixas temperaturas da seguinte maneira. Para uma mesma variação de energia, teremos:

- pequenas variações de entropia em altas temperaturas;
- grandes variações de entropia em baixas temperaturas.

Como veremos, essa caracterização facilita muito a aplicação da segunda lei a uma variedade de sistemas.

C.1.3 Da Definição ao Conceito de Temperatura

Apresentamos a definição termodinâmica de temperatura com o argumento que esta seria mais abrangente que as definições usuais como “a coisa que é igual quando dois objetos estão em equilíbrio térmico” ou “a grandeza que indica a tendência de um corpo dar espontaneamente energia a outro”. Entretanto, essas propriedades são importantes e representam conceitualmente a temperatura. Nesta seção, queremos mostrar que a definição termodinâmica

leva naturalmente a essas características. Mais precisamente, queremos usar a definição termodinâmica para mostrar que as temperaturas de dois corpos são iguais no equilíbrio térmico e que, quando há contato térmico entre dois corpos com temperaturas diferentes, o calor é transferido do corpo de maior temperatura para o de menor temperatura. Um produto da discussão nesta seção será o enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica.

Começaremos pela questão do fluxo de calor. Vamos considerar um sistema isolado composto por dois objetos (1 e 2) em contato térmico. Por simplicidade vamos supor também que esses objetos são reservatórios térmicos, que a temperatura de 1 é maior que a de 2 ($T_1 > T_2$) e que uma quantidade positiva de calor Q passa de 1 para 2. Vimos ao final da seção C.1.2 que, como a temperatura do objeto 1 é “alta”, a perda de uma energia Q gera uma “pequena” diminuição na entropia. Por outro lado, o ganho dessa energia Q pelo corpo 2, de temperatura “baixa”, gera uma “grande” variação na entropia. Assim, a entropia total do sistema aumenta e esse processo está de acordo com a segunda lei da termodinâmica. A figura C.2 descreve esse processo.

Reproduzindo esse argumento matematicamente, teríamos que a variação da entropia do objeto 1 seria

$$\Delta S_1 = -\frac{Q}{T_1}$$

onde o sinal de menos, que indica que a entropia diminuiu, vem do fato desse corpo perder energia ($\Delta U_1 = -Q$). Da mesma forma, a entropia do corpo 2 varia de

$$\Delta S_2 = \frac{Q}{T_2}.$$

Essa variação é positiva pois o corpo ganha energia ($\Delta U_2 = Q$). Como $T_1 > T_2$,

$$\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2}.$$

Devido a essa desigualdade, a variação da entropia do sistema total, dada

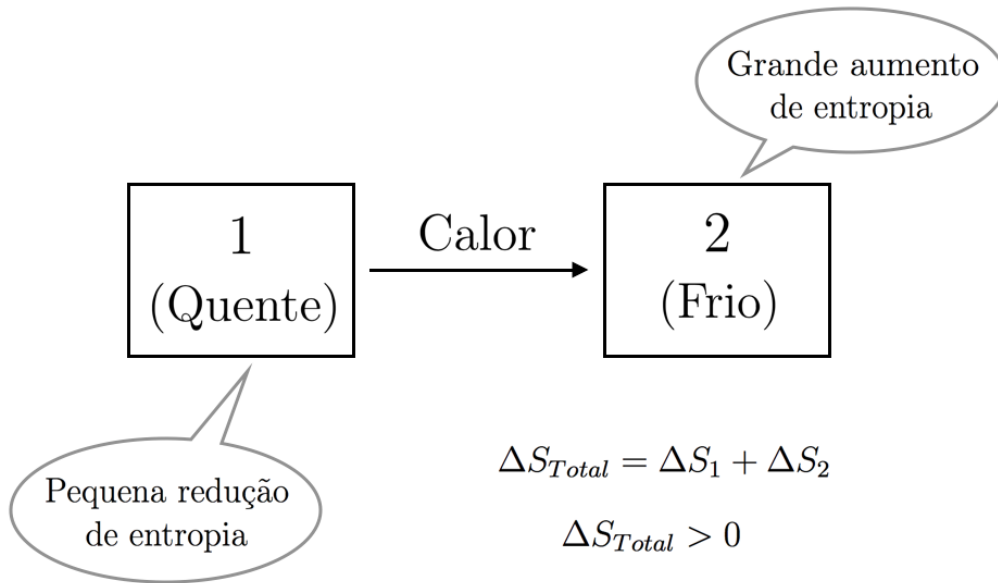


Figura C.2: Sistema composto por dois objetos em contato térmico. A entropia total do sistema aumenta quando o calor flui de um corpo quente para um corpo frio.

por

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = -\frac{Q}{T_1} + \frac{Q}{T_2}$$

será positiva:

$$\Delta S_{Total} > 0.$$

Assim, vemos que nossa definição de temperatura é consistente com o fato de que o calor flui do quente para o frio.

Consideremos agora o caso oposto, em que o corpo 2 perde uma quantidade de calor positiva Q para o corpo 1, como mostrado na figura C.3. Como o corpo 2 é “frio”, sua entropia diminui muito. Já a entropia do corpo 1 aumenta pouco, pois este é “quente”. Assim, a entropia total diminuiria se calor passasse espontaneamente de um corpo frio para um quente. Portanto, esse processo é impossível.

Matematicamente, teremos

$$\begin{aligned}\Delta U_1 &= Q, \\ \Delta U_2 &= -Q,\end{aligned}$$

de forma que

$$\begin{aligned}\Delta S_1 &= \frac{Q}{T_1}, \\ \Delta S_2 &= -\frac{Q}{T_2}.\end{aligned}$$

Como ainda temos que $T_1 > T_2$, mantém-se a desigualdade

$$\frac{Q}{T_1} < \frac{Q}{T_2}.$$

Dessa forma a variação da entropia do sistema total será

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_1 + \Delta S_2 = \frac{Q}{T_1} - \frac{Q}{T_2}$$

que é negativa,

$$\Delta S_{Total} < 0,$$

um resultado incompatível com a segunda lei da termodinâmica, como já vimos acima, pois a entropia de um sistema isolado não pode diminuir. Logo, calor não passa espontaneamente de um corpo frio para um quente.

A conclusão acima é, essencialmente, o enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica:

“É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.”

Embora este enunciado tenha sido formulado empiricamente, vimos que ele tem uma demonstração simples a partir da formulação entrópica da segunda lei e da definição termodinâmica de temperatura.

Outro aspecto que a definição termodinâmica de temperatura deve contemplar é a condição de equilíbrio térmico. Vamos considerar novamente um

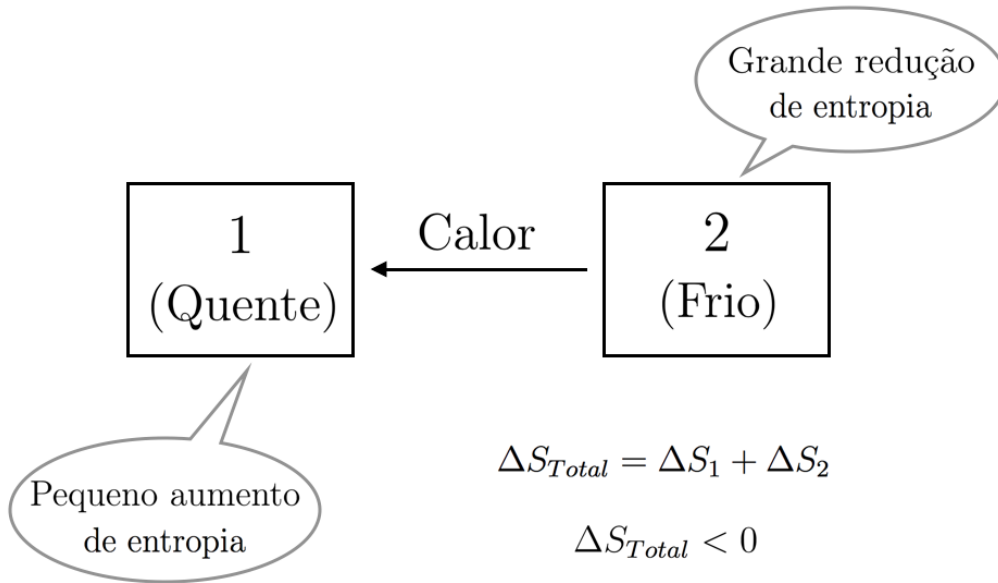


Figura C.3: Sistema composto por dois objetos em contato térmico. A transferência espontânea de calor de um corpo frio para um corpo quente viola a segunda lei da termodinâmica.

sistema isolado formado por dois objetos, 1 e 2, de volumes constantes e em contato térmico. Já vimos que, se $T_1 > T_2$, calor fluirá espontaneamente de 1 para 2, aumentando a entropia do sistema total. Da mesma forma, se se $T_2 > T_1$, calor fluirá espontaneamente de 2 para 1 e a entropia também aumentará. Portanto, só haverá uma situação sem troca de calor, ou seja, de equilíbrio, aquela em que $T_1 = T_2$. Assim, dois corpos estarão em equilíbrio térmico se e somente se estiverem à mesma temperatura.

C.2 Máquinas Térmicas

Uma máquina térmica utiliza o calor fornecido por uma fonte térmica quente para realizar trabalho. Como toda boa máquina ela deve operar em ciclos, que podem ser repetidos indefinidamente. Após cada um desses ciclos a máquina retorna ao seu estado (macroscópico) inicial. O estudo da eficiência dessas máquinas é um tema obviamente importante que, historicamente, está

na origem da segunda lei da termodinâmica. Veremos como o conceito estatístico de entropia e a definição termodinâmica de temperatura facilitam a compreensão do funcionamento das máquinas térmicas. Um produto dessa discussão será mais um enunciado da segunda lei, proposto por Kelvin.

C.2.1 A Máquina Perfeita é Possível?

A primeira pergunta que poderíamos fazer sobre máquinas térmicas é se é possível construir uma máquina “perfeita”, que opere sem desperdício transformando todo o calor que recebe da fonte quente ao longo de um ciclo em trabalho. Na figura C.4 temos a representação de uma dessas máquinas perfeitas. Nesse exemplo, o calor absorvido pela máquina é integralmente utilizado para suspender uma carga. Em outras palavras, o trabalho realizado pelo motor aumenta a energia potencial da massa erguida.

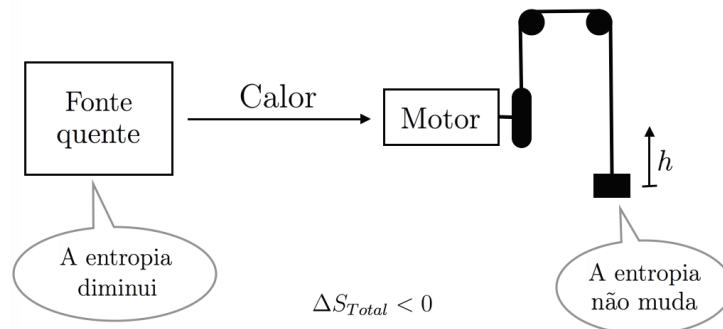


Figura C.4: A máquina térmica “perfeita”. A fonte quente está à temperatura T_{quente} e cede calor a um motor responsável por erguer uma massa, sob ação de gravidade, até uma altura h . Esse motor viola a segunda lei da termodinâmica.

O rendimento (ou eficiência) η de uma máquina térmica é definido pela razão entre o trabalho realizado W e o calor positivo Q_{quente} recebido da fonte quente pelo motor:

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{quente}}}. \quad (\text{C.4})$$

Na máquina perfeita da figura C.4, o rendimento é $\eta = 1$, já que $W =$

Q_{quente} . Isso significa que 100% da energia “paga” (o calor Q_{quente} retirado da fonte) é utilizada para realizar o trabalho W desejado – nada é desperdiçado.

Para saber se é possível construir essa máquina vamos analisar o que acontece com a entropia. Sabemos que $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$ para um sistema isolado. Não deve ser diferente para o sistema formado pela fonte quente, o motor e a massa a ser levantada. A fonte quente é, por hipótese, um reservatório térmico, e, portanto, a variação da entropia S_{quente} da fonte quente, após um ciclo do motor é

$$\Delta S_{\text{quente}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

onde T_{quente} é a temperatura da fonte.

A variação da entropia S_{motor} do motor é nula após um ciclo, pois os estados inicial e final do motor são os mesmos:

$$\Delta S_{\text{motor}} = 0.$$

Para a massa que está sendo erguida, a mudança de altura não altera sua entropia S_{massa} . Afinal, se a forma e a temperatura do corpo são mantidas, o número de maneiras de as partículas que o compõe se organizarem (a multiplicidade do macroestado do corpo) não se altera devido à mudança de altura. Se a multiplicidade é constante, não há variação de entropia e

$$\Delta S_{\text{massa}} = 0.$$

Então, para a entropia total do sistema teríamos

$$\Delta S_{\text{total}} = \Delta S_{\text{quente}} + \Delta S_{\text{motor}} + \Delta S_{\text{massa}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

ou seja,

$$\Delta S_{\text{total}} < 0,$$

o que viola a segunda lei da termodinâmica. A máquina perfeita não pode ser construída!

Este resultado coincide com o enunciado da segunda lei da termodinâmica proposto por Kelvin:

“É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.”

Se é impossível construir uma máquina térmica com rendimento 100%, somos levados à próxima pergunta: que máquinas seriam possíveis? A resposta será dada na próxima seção.

C.2.2 A Máquina Térmica Possível

A máquina perfeita viola a segunda lei da termodinâmica porque a variação da entropia em um ciclo é negativa ($\Delta S_{\text{total}} < 0$). Uma máquina térmica possível deve ter variação de entropia maior ou igual a zero ($\Delta S_{\text{total}} \geq 0$). Logo, o sistema deve ter pelo menos um elemento cuja entropia aumente. Um reservatório térmico de baixa temperatura pode fazer isso, pois já vimos que a pequenas temperaturas a entropia aumenta mais facilmente que a altas temperaturas. Assim, se rejeitarmos parte do calor que retiramos da fonte quente para o reservatório frio, podemos ter um aumento da entropia total sem comprometer a capacidade de realizar algum trabalho. Essa máquina está representada na figura C.5.

Vamos chamar de Q_{quente} ao calor (positivo) que o motor recebe da fonte em um ciclo e Q_{frio} o calor (positivo) rejeitado para o reservatório frio. Pela primeira lei da termodinâmica, o trabalho W realizado pelo motor durante esse ciclo será

$$W = Q_{\text{quente}} - Q_{\text{frio}}. \quad (\text{C.5})$$

Como a máquina deve realizar algum trabalho, devemos ter $W > 0$ e, portanto, $Q_{\text{quente}} > Q_{\text{frio}}$. Mas, apenas isso não basta: devemos ter $\Delta S_{\text{total}} \geq 0$. A mudança da entropia do reservatório quente é

$$\Delta S_{\text{quente}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}},$$

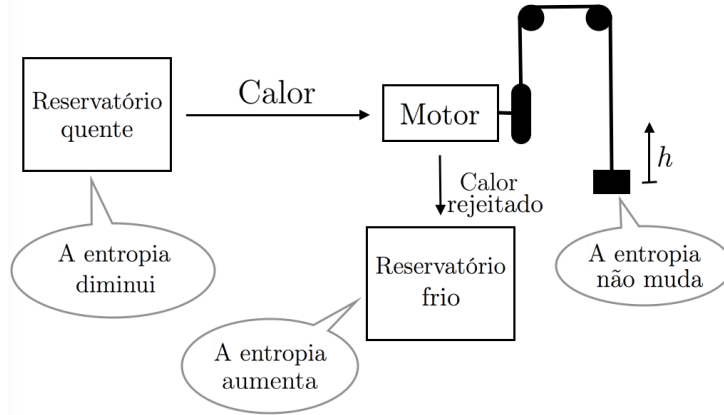


Figura C.5: A máquina térmica possível. Parte do calor recebido da fonte quente é rejeitado para o reservatório frio, de modo que $\Delta S_{total} \geq 0$.

e a do reservatório frio é

$$\Delta S_{frio} = \frac{Q_{frio}}{T_{frio}},$$

onde T_{quente} e T_{frio} são as temperaturas dos reservatórios. Já vimos que em um ciclo a entropia do motor e da massa erguida não mudam, de modo que a variação da entropia total do sistema é

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_{quente} + \Delta S_{frio} = -\frac{Q_{quente}}{T_{quente}} + \frac{Q_{frio}}{T_{frio}}. \quad (C.6)$$

Como $\Delta S_{Total} \geq 0$, temos que

$$\frac{Q_{frio}}{T_{frio}} \geq \frac{Q_{quente}}{T_{quente}}, \quad (C.7)$$

o que é equivalente a

$$\frac{Q_{frio}}{Q_{quente}} \geq \frac{T_{frio}}{T_{quente}}. \quad (C.8)$$

Assim, uma máquina térmica que opere entre dois reservatórios de temperaturas diferente pode ser construída desde que a condição imposta pela segunda lei da termodinâmica, expressa nas desigualdades (C.7) ou (C.8), seja satisfeita.

Como uma máquina térmica necessariamente deve rejeitar uma parte do

calor recebido da fonte quente, seu rendimento sempre será inferior a 100%. Para determinar o limite que a segunda lei impõe ao rendimento de máquinas reais, notemos, utilizando a equação (C.5), que η pode ser escrito como

$$\eta = \frac{W}{Q_{\text{quente}}} = \frac{Q_{\text{quente}} - Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}} = 1 - \frac{Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}}. \quad (\text{C.9})$$

O maior valor possível para esse rendimento será alcançado quando a razão $Q_{\text{frio}}/Q_{\text{quente}}$ for a menor possível. Da desigualdade (C.8), vemos que isso ocorre quando

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{Q_{\text{quente}}} = \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}. \quad (\text{C.10})$$

Portanto, o valor máximo para o rendimento é

$$\eta_{\text{max}} = 1 - \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}, \quad (\text{C.11})$$

ou seja, para qualquer máquina térmica,

$$\eta \leq 1 - \frac{T_{\text{frio}}}{T_{\text{quente}}}. \quad (\text{C.12})$$

Deve-se notar que a segunda lei da termodinâmica não determina qual será o rendimento de uma dada máquina, isso dependerá de sua construção. Ela apenas determina um limite que deve ser obedecido qualquer que seja o mecanismo de operação da máquina. Entretanto, podemos dizer algo sobre as máquinas que apresentam rendimento máximo ($\eta = \eta_{\text{max}}$): elas devem ser *reversíveis*. Para demonstrar isso, vemos que a condição de eficiência máxima, a equação (C.10), é equivalente a

$$\frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}} = \frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}}, \quad (\text{C.13})$$

e portanto

$$\Delta S_{\text{Total}} = -\frac{Q_{\text{quente}}}{T_{\text{quente}}} + \frac{Q_{\text{frio}}}{T_{\text{frio}}} = 0, \quad (\text{C.14})$$

ou seja, essas máquinas são reversíveis.

Além de serem as máquinas mais eficientes possíveis, as máquinas reversí-

veis têm outra propriedade importante, seu rendimento depende apenas das temperaturas entre as quais ela opera, não de seu mecanismo específico, desde que este seja reversível. Isso foi notado por Sadi Carnot em 1824 e as máquinas reversíveis operando entre dois reservatórios térmicos também são chamadas de máquinas de Carnot.

Apêndice D

A 2^a Lei da Termodinâmica (III): Entropia e Pressão

O estudo da relação entre entropia, energia e temperatura, feito no módulo anterior, mostrou-se produtivo. Algo semelhante pode ser realizado com outras grandezas. Neste módulo, discutiremos a relação que há entre entropia, volume e pressão.

D.1 O Conceito de Pressão

O conceito usual de pressão (p) é que esta grandeza é dada pela razão entre a força F e a área A sobre a qual esta atua:

$$p = \frac{F}{A}. \quad (\text{D.1})$$

A partir dessa relação entre pressão e força, podemos determinar condições de equilíbrio mecânico para sistemas envolvendo fluidos. Dois resultados, análogos aos que tratamos no caso da temperatura, são importantes:

- Na ausência de outras forças (gravitacional, etc.), a pressão em um fluido será constante se este estiver em equilíbrio mecânico.
- Um corpo imerso em um fluido será empurrado por este na direção da maior para a menor pressão.

Na próxima seção, mostraremos como a pressão pode ser calculada a partir de quantidades termodinâmicas como entropia e volume, o que simplifica a análise de problemas de física térmica que envolvem o equilíbrio mecânico. A compatibilidade dessa definição termodinâmica com o conceito usual de pressão será demonstrado em seguida.

D.2 A Definição Termodinâmica de Pressão

Já vimos que a entropia pode ser função da energia U , do volume V e do número de partículas N , $S = S(U, V, N)$. Vamos supor, agora, que a energia e o número de partículas estão fixos. Nesse caso, podemos pensar na entropia como uma função apenas do volume, $S = S(V)$. O gráfico na figura D.1 mostra uma relação típica entre a entropia e o volume.

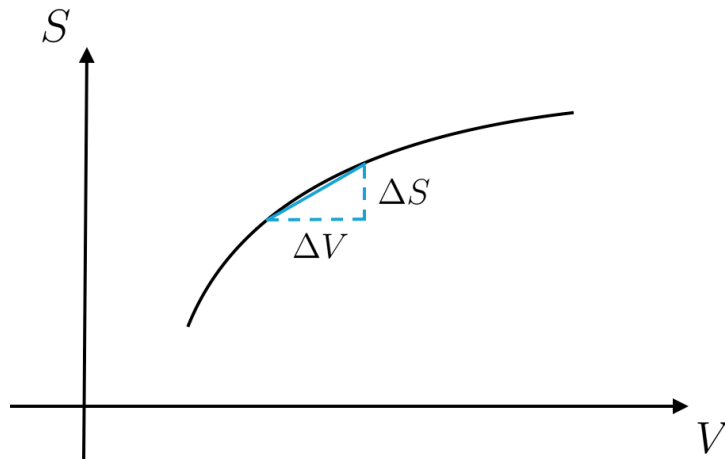


Figura D.1: Gráfico da entropia (S) em função do volume (V) de um sistema termodinâmico. A pressão é dada pela inclinação da curva e pela temperatura: $p/T = \Delta S/\Delta V$.

A definição termodinâmica da pressão p é

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}, \quad (\text{D.2})$$

onde ΔV é uma pequena variação do volume e ΔS a mudança correspondente

na entropia. De forma mais direta,

$$p = T \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (\text{D.3})$$

A presença da temperatura na definição da pressão será justificada mais à frente, mas é fácil constatar a sua necessidade por razões puramente dimensionais: a razão entre entropia e volume não tem dimensão de pressão, e sim de pressão dividida por temperatura.

A definição termodinâmica de pressão mostra uma propriedade desta grandeza que não é percebida em abordagens puramente mecânicas. Mantidos constantes U e N , para uma mesma variação de volume teremos:

- pequena variação de entropia se a pressão for baixa;
- grande variação de entropia se a pressão for alta.

D.3 Da Definição ao Conceito Pressão

Para entender como a definição termodinâmica é coerente com a noção usual de pressão, vamos considerar uma caixa preenchida com gás e dividida em duas partes por um pistão diatérmico, que permite troca de calor. As temperaturas das duas partes são iguais ($T_1 = T_2$) e, inicialmente o pistão está fixo através de uma trava. A pressão p_1 do gás contida na parte esquerda da caixa (compartimento 1) é um pouco maior que a pressão p_2 na porção direita (compartimento 2). Essa configuração está ilustrada no lado esquerdo da figura D.2.

Se permitirmos que o pistão se mova livremente, soltando a trava, os volumes V_1 e V_2 , dos respectivos compartimentos 1 e 2, podem sofrer alteração. Se o volume do compartimento 1 aumentar ($\Delta V_1 = \Delta V > 0$), o compartimento 2 sofrerá uma redução de volume ($\Delta V_2 = -\Delta V$).

Vamos agora usar a segunda lei da termodinâmica para verificar se essa variação de volume é possível. A entropia da parte 1 da caixa sofre uma

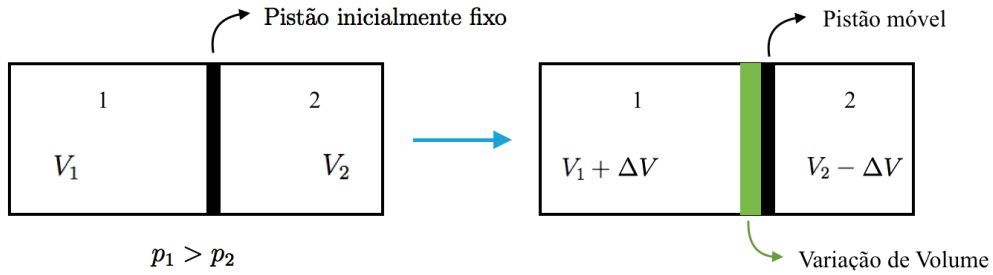


Figura D.2: À esquerda, sistema composto por dois gases a diferentes pressões separados por um pistão inicialmente travado. À direita, sistema com o pistão destravado. A variação de volume na parte 1 é ΔV e na parte 2 é $-\Delta V$.

variação dada pela equação (D.2),

$$\Delta S_1 = \frac{p_1 \Delta V}{T},$$

e, da mesma forma, para a parte 2 temos

$$\Delta S_2 = -\frac{p_2 \Delta V}{T}.$$

A variação da entropia total do sistema será, então,

$$\Delta S_{\text{Total}} = \frac{p_1 \Delta V}{T} - \frac{p_2 \Delta V}{T}.$$

Como $p_1 > p_2$ a entropia aumenta, $\Delta S_{\text{Total}} > 0$, e esse processo ocorre espontaneamente. Portanto o pistão foi empurrado pelo lado de maior pressão no sentido do de menor pressão. Esse é o comportamento que esperamos a partir da noção usual de pressão. O deslocamento em sentido contrário ao da redução da pressão ($\Delta V < 0$) é proibido pela segunda lei da termodinâmica, pois acarretaria uma diminuição da entropia, $\Delta S_{\text{Total}} < 0$.

A condição de equilíbrio mecânico também é facilmente obtida. Se $p_1 > p_2$, já vimos que o pistão move-se para a direita (de 1 para 2). Da mesma forma, se $p_1 < p_2$, ele irá mover-se para a esquerda. Portanto, o equilíbrio ocorre se e somente se $p_1 = p_2$, como esperado.

D.4 Pressão no Gás Ideal

Além de explicar a seta do tempo, fundamentar a segunda lei da termodinâmica e ampliar os conceitos de temperatura e pressão, a abordagem estatística da entropia também nos permite calcular a equação de estado de alguns sistemas simples. Agora faremos um primeiro estudo sobre o caso do gás ideal.

Durante a introdução do conceito estatístico de entropia, que realizamos no módulo I, analisamos um sistema de partículas pontuais (um “gás ideal”) contido num recipiente dividido em duas partes iguais que se comunicam. Vamos considerar que cada uma dessas partes possui um volume V_0 , gerando um volume total $V = 2V_0$. No modelo que desenvolvemos, cada partícula teria apenas duas possíveis “posições” (lado esquerdo ou direito do recipiente). Considerando N partículas, teremos 2^N maneiras diferentes de organizar esse sistema (duas opções para cada partícula). A multiplicidade de microestados é portanto $\Omega = 2^N$.

Se aumentarmos o volume total para $V = 3V_0$, criando uma nova divisão idêntica às outras duas que já existiam, teremos 3 regiões possíveis e equiprováveis para cada partícula. Para um número N de partículas, teremos 3^N maneiras diferentes de organizar o sistema (três opções para cada partícula). A multiplicidade de microestados nesse caso é $\Omega = 3^N$. Esses dois recipientes estão ilustrados na figura D.3.

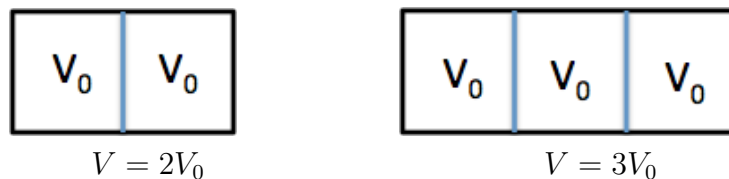


Figura D.3: O recipiente do gás ideal, com duas e três unidades de volume V_0 .

Por fim, se o volume total for $V = k \times V_0$, com K divisões virtuais de volume V_0 cada, teremos K posições possíveis para cada partícula. Ou seja, para um número N de partículas, existirão K^N maneiras diferentes dessas

partículas se organizarem no sistema e a multiplicidade será $\Omega = K^N$. Como K é o volume V em unidades de V_0 , é conveniente escrever a multiplicidade como

$$\Omega(V) = \left(\frac{V_{total}}{V_0} \right)^N. \quad (D.4)$$

Com isso obtemos que a entropia $S(V) = k \ln \Omega(V)$ é

$$S(V) = Nk \ln V + C, \quad (D.5)$$

onde C é uma constante, dada por $-Nk \ln V_0$ mais termos que dependem das quantidades que estamos considerando fixas, como a energia U e o número de partículas N .

Usando a definição termodinâmica de pressão,

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V},$$

e a entropia dada pela equação (D.5), encontramos que

$$\begin{aligned} \frac{p}{T} &= \frac{S(V + \Delta V) - S(V)}{\Delta V} \\ &= Nk \frac{\ln(V + \Delta V) - \ln V}{\Delta V} \\ &= Nk \frac{\ln(1 + \Delta V/V)}{\Delta V}. \end{aligned}$$

Esse resultado pode ser simplificado se lembrarmos que ΔV deve ser muito pequeno, $\Delta V \ll V$, de modo que podemos usar a aproximação

$$\ln(1 + x) \approx x, \quad (D.6)$$

válida para x pequeno (como pode ser observado na tabela D.1). Com isso obtemos

$$\frac{p}{T} = Nk \frac{1}{V}, \quad (D.7)$$

que pode ser finalmente escrito como a *equação de Clapeyron*

$$pV = NkT. \quad (D.8)$$

Substituindo Nk pelo produto entre o número de moles n e a constante dos gases ideais R , obtemos a forma usual da equação de Clapeyron:

$$pV = nRT. \quad (\text{D.9})$$

É interessante notar que a equação de Clapeyron resulta apenas do fato da entropia aumentar (de forma logarítmica) com o volume. Em outras palavras, a pressão em um gás ideal é um efeito entrópico. A pressão, que tenta aumentar o volume, reflete a tendência do sistema em ir para estados de maior entropia.

x	$\ln(1 + x)$
0,001	0,0009995
0,002	0,0019980
0,003	0,0029955
0,01	0,00995
0,02	0,01980
0,03	0,02956
0,1	0,0953
0,2	0,1823
0,3	0,2623

Tabela D.1: Valores de $\ln(1 + x)$ para x pequeno: $\ln(1 + x) \approx x$.

Apêndice E

A 2^a Lei da Termodinâmica (IV): A Desigualdade de Clausius e a Identidade Termodinâmica

Neste módulo, estudaremos mais dois resultados importantes da termodinâmica. Primeiramente, ampliando a discussão sobre troca de calor feita no módulo II, mostraremos como pode-se demonstrar a *desigualdade de Clausius*. Em seguida, discutiremos a *identidade termodinâmica* e sua relação com a primeira lei e a desigualdade de Clausius.

E.1 Desigualdade de Clausius

A discussão sobre a variação de entropia numa troca de calor entre dois reservatórios térmicos, feita no módulo II, nos mostrou que a definição termodinâmica de temperatura implica no enunciado de Clausius para a segunda lei da termodinâmica. Podemos também considerar o que ocorre quando a troca de calor se dá entre um reservatório térmico R e um sistema finito A , como representado na figura E.1. O sistema A , diferentemente do reservatório R , pode realizar trabalho e passar por variações de temperatura. Vamos supor que A realiza trabalho sobre um terceiro sistema, X , cuja entropia não muda nesse processo (a entropia de A , no entanto, pode ser modificada). Por

exemplo, X pode ser uma massa que é erguida ou baixada lentamente.

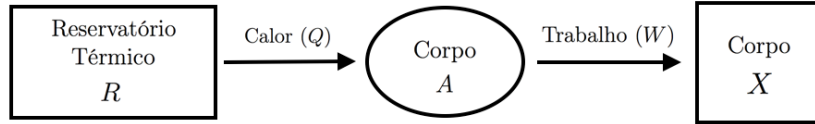


Figura E.1: Um corpo A que troca calor com um reservatório térmico R e realiza trabalho sobre um sistema X .

Considerando que o reservatório térmico cede uma quantidade de calor Q para o corpo A e que este realiza um trabalho W sobre o sistema X , podemos escrever que a variação de entropia total é

$$\Delta S_{Total} = \Delta S_R + \Delta S_A + \Delta S_X.$$

A variação da entropia de X é, por hipótese, nula ($\Delta S_X = 0$). Já a variação de entropia do reservatório térmico é dada por

$$\Delta S_R = -\frac{Q}{T_R}.$$

Como entropia de um sistema isolado nunca diminui ($\Delta S_{Total} \geq 0$), podemos escrever que

$$-\frac{Q}{T_R} + \Delta S_A \geq 0.$$

Assim, para um sistema que recebe calor de uma fonte, podemos escrever que sua variação de entropia é

$$\Delta S_A \geq \frac{Q}{T_R}. \quad (\text{E.1})$$

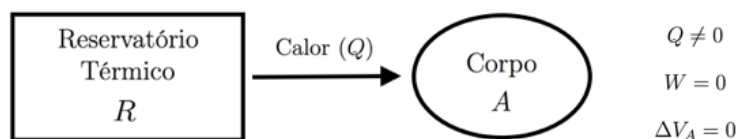
Esse resultado é conhecido como desigualdade de Clausius.

Se a troca de calor ocorrer de forma reversível, teremos $\Delta S_{Total} = 0$. Isso implica em

$$\Delta S_A = \frac{Q}{T_R} \quad (\text{processo reversível}).$$

É útil analisar esta equação do ponto de vista das variáveis termodinâmicas do sistema A . Para valores muito pequenos do calor trocado e do trabalho realizado no processo reversível, podemos supor que o processo se dá em duas etapas: I e II. Na primeira (I), o calor Q é transferido do reservatório R para o sistema A sem que haja realização de trabalho e variação do volume de A . Na etapa II não há transferência de calor e A realiza trabalho sobre X e tem seu volume alterado. Essas duas etapas estão representadas na figura E.2; note que em cada etapa o corpo A interage com apenas um dos sistemas auxiliares, ou R ou X .

Etapa I



Etapa II

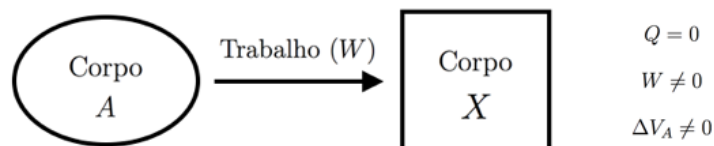


Figura E.2: Divisão do processo mostrado na figura E.1 em duas etapas. Na primeira o corpo A interage apenas com o reservatório térmico R , mantendo o volume constante. Na segunda, A interage apenas com o sistema X , realizando trabalho.

Na primeira etapa (I), onde apenas calor é trocado ($\Delta U_A = Q$) e o volume

é constante ($\Delta V_A = 0$), temos da definição termodinâmica de temperatura que a variação da entropia de A é

$$\Delta S_A^{(I)} = \frac{Q}{T_A},$$

onde T_A é a temperatura inicial do corpo A . Como apenas R e A estão envolvidos nesta etapa a variação de entropia do sistema total, $\Delta S_{Total}^{(I)}$ será igual à mudança de entropia do sistema $R + A$, dada por

$$\Delta S_{R+A}^{(I)} = \frac{Q}{T_A} - \frac{Q}{T_R}.$$

Para que o processo completo I+II seja reversível, a etapa I também deve ser reversível, ou seja, $\Delta S_{R+A}^{(I)} = 0$ e, portanto,

$$T_A = T_R.$$

Assim, uma troca de calor só é reversível se ocorrer entre sistemas de mesma temperatura (ou seja, em equilíbrio térmico). É claro que se T_A for exatamente igual a T_R não haverá troca de calor ($Q = 0$). Uma troca de calor reversível corresponde, na verdade, ao caso limite em que a diferença de temperaturas tende a zero.

Na segunda etapa (II), o sistema A só interage com X , realizando trabalho e sofrendo variação de volume. Nessa etapa, a variação da entropia total corresponderá à do sistema $A + X$

$$\Delta S_{A+X}^{(II)} = \Delta S_A^{(II)} + \Delta S_X = \Delta S_A^{(II)},$$

já que $\Delta S_X = 0$. Assim como na primeira etapa, a transformação II deve ser reversível para que o processo completo I+II também o seja. Portanto,

$$\Delta S_{A+X}^{(II)} = \Delta S_A^{(II)} = 0.$$

Como a variação da entropia de A no processo completo será a soma das

variações nas etapas I e II, temos finalmente que, *num processo reversível*,

$$\Delta S_A = \frac{Q}{T_A}. \quad (\text{E.2})$$

E.2 A Identidade Termodinâmica

Até aqui exploramos dois resultados poderosos, que associam as definições de temperatura e pressão ao conceito de entropia. No entanto, de maneira geral, a aplicação desses resultados foi voltada a processos nos quais o volume ou a energia interna permaneciam constantes. No primeiro caso, com volume constante, aplicamos frequentemente a equação da definição termodinâmica da temperatura:

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U}. \quad (\text{E.3})$$

Já com a energia interna constante, vimos que é muito útil aplicarmos a definição termodinâmica de pressão:

$$\frac{p}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta V}. \quad (\text{E.4})$$

Como tratar um sistema que possui energia e volume variáveis (supondo que o número de partículas continua fixo)? Para compreender como combinar as equações (E.3) e (E.4), vamos considerar um sistema que sofre pequenas variações do volume (ΔV) e da energia interna (ΔU), concomitantemente. A variação da entropia pode ser dividida em duas etapas. Na primeira, a energia interna varia, enquanto o volume permanece constante. Em seguida, consideramos a variação de volume com energia interna fixa. A variação de entropia será a soma das variações em cada etapa

$$\Delta S = (\Delta S)_V + (\Delta S)_U, \quad (\text{E.5})$$

onde os índices V e U referem-se a transformações com volume e energia constante. Usando as equações (C.1) e (D.2) encontramos

$$\Delta S = \frac{\Delta U}{T} + \frac{p\Delta V}{T},$$

que pode ser escrita como

$$\Delta U = T\Delta S - p\Delta V, \quad (\text{E.6})$$

uma equação conhecida como *identidade termodinâmica*.

Num processo reversível, já vimos (equação E.2) que

$$Q_{rev} = T\Delta S, \quad (\text{E.7})$$

onde escrevemos o calor trocado como Q_{rev} para enfatizar a reversibilidade da troca. Com esse resultado, podemos comparar a primeira lei da termodinâmica, $\Delta U = Q - W$, à identidade termodinâmica (E.6) e obter que o trabalho realizado num processo reversível é

$$W_{rev} = p\Delta V. \quad (\text{E.8})$$

É interessante notar que, sem a introdução da temperatura no denominador da definição de pressão (D.2), a expressão para o trabalho não seria $W_{rev} = p\Delta V$. Esta é uma justificativa mais sólida que o argumento dimensional para a introdução desse denominador.

Apêndice F

A 2ª Lei da Termodinâmica (V): Equações de Estado

O conhecimento sobre entropia permite obter equações de estado de alguns sistemas. Neste módulo, aprofundaremos nosso estudo sobre o gás ideal e apresentaremos um modelo de fita elástica. Para o gás ideal, vamos estudar como a entropia depende da energia interna do gás e, em seguida, vamos discutir como se pode obter a energia cinética média das partículas de um gás monoatômico ideal. Notaremos que a obtenção de equação de estado nesse caso se dá de forma similar ao desenvolvimento feito no módulo II. Dessa forma, estudaremos a equação de estado do sistema que chamaremos de "borracha ideal".

F.1 Gás Ideal: Entropia e Energia

Vamos agora analisar como a multiplicidade depende da energia interna de um gás ideal. Em um gás monoatômico, a energia interna é dada pela soma das energias cinéticas de cada partícula. Imaginemos, para começar, que o gás tem energia U e uma única partícula, restrita a mover-se apenas em uma dimensão (o eixo x). Numa situação como essa,

$$U = \frac{1}{2}mv^2$$

e, portanto,

$$v = \pm \sqrt{\frac{2U}{m}}.$$

Então, há 2 valores de velocidade para essa energia (um valor positivo e outro negativo) e a multiplicidade de estados não depende de U :

$$\Omega \propto U^0$$

A partícula sobre um eixo tem um grau de liberdade. Com dois graus de liberdade a partícula poderá se movimentar em duas dimensões (o plano xy), e haverá infinitos vetores velocidade associados à mesma energia U , respeitando a condição

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 = \frac{2U}{m},$$

que é a equação da circunferência de raio

$$R = \sqrt{\frac{2U}{m}} \tag{F.1}$$

mostrada na figura F.1.

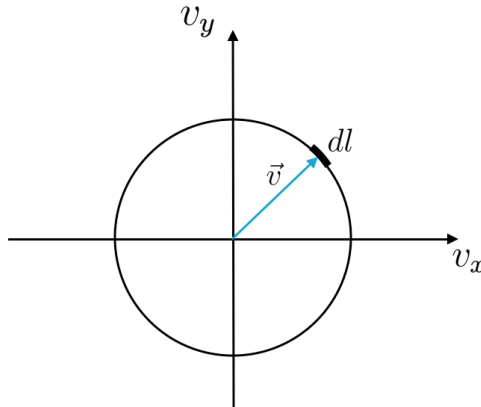


Figura F.1: Circunferência formada pelos vetores velocidade em um sistema com dois graus de liberdade.

A multiplicidade dos estados de energia U (o “número” de vetores ve-

locidade compatíveis com essa energia) será proporcional ao perímetro da circunferência,

$$\Omega \propto 2\pi R \propto \sqrt{\frac{2U}{m}},$$

ou seja, dependerá da energia como

$$\Omega \propto U^{1/2}.$$

Em três dimensões a partícula terá três graus de liberdade e as velocidades possíveis devem obedecer à condição

$$v^2 = v_x^2 + v_y^2 + v_z^2 = \frac{2U}{m},$$

a equação de uma esfera com o mesmo raio R da equação (F.1). Essa esfera está mostrada na figura F.2.

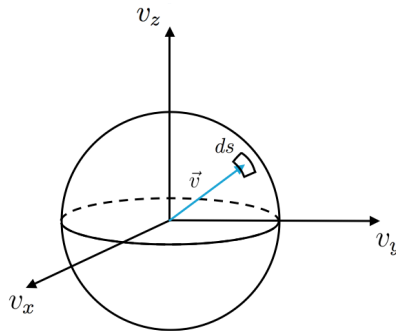


Figura F.2: Esfera formada pelos vetores velocidade em um sistema com três graus de liberdade.

Nesse caso, a multiplicidade será proporcional à área da superfície da esfera,

$$\Omega \propto 4\pi R^2$$

ou seja, dependerá da energia como

$$\Omega \propto U.$$

Notamos que, a cada grau de liberdade acrescentado ao sistema, a multiplicidade é multiplicada por $U^{1/2}$. Com quatro graus de liberdade – por exemplo, duas partículas movendo-se num plano – a multiplicidade será

$$\Omega \propto U \times U^{1/2} = U^{3/2}.$$

De maneira geral, num sistema com f graus de liberdade, a multiplicidade será então

$$\Omega \propto U^{(f-1)/2}.$$

Em um gás monoatômico, cada partícula tem três graus de liberdade. Assim, para N partículas temos $f = 3N$ e a multiplicidade será

$$\Omega \propto U^{(3N-1)/2}.$$

Em um gás temos $N \gg 1$, de modo que $3N - 1 \approx 3N$ e, finalmente, podemos escrever que

$$\Omega(U) \propto U^{3N/2}. \quad (\text{F.2})$$

Com isso obtemos a entropia $S(U) = k \ln \Omega(U)$:

$$S(U) = \frac{3}{2} Nk \ln U + C, \quad (\text{F.3})$$

onde C é uma constante, ou melhor, uma função das quantidades que estamos tomando como fixas (V e N) e da unidade de medida da energia.

Usando a definição termodinâmica de temperatura,

$$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U},$$

e a entropia dada pela equação (F.3), encontramos que

$$\begin{aligned} \frac{1}{T} &= \frac{S(U + \Delta U) - S(U)}{\Delta U} \\ &= \frac{3}{2} Nk \frac{\ln(U + \Delta U) - \ln U}{\Delta U} \\ &= \frac{3}{2} Nk \frac{\ln(1 + \Delta U/U)}{\Delta U}. \end{aligned}$$

Utilizando a mesma aproximação empregada no cálculo da pressão, $\ln(1+x) \approx x$, obtemos

$$\frac{1}{T} = \frac{3}{2}Nk\frac{1}{U}, \quad (\text{F.4})$$

de onde obtemos a relação entre a energia e a temperatura de um gás ideal:

$$U = \frac{3}{2}NkT. \quad (\text{F.5})$$

A energia cinética média das moléculas será $\langle E_{cin} \rangle = U/N$, o que leva a

$$\langle E_{cin} \rangle = \frac{3}{2}kT, \quad (\text{F.6})$$

uma expressão que justifica a associação usual entre temperatura e agitação térmica que discutimos no módulo II.

F.2 Borracha Ideal: Entropia e Comprimento

Vimos que, para um gás ideal, podemos calcular como a entropia depende do volume e da energia. Com isso, obtivemos a equação de estado desse gás. É possível fazer o mesmo com outros sistemas simples. Agora estudaremos uma fita elástica, usando um modelo no qual a entropia estatística pode ser facilmente calculada. Como resultado obteremos força elástica exercida pela fita e a lei de Hooke.

A borracha é constituída de moléculas muito longas, em forma de cadeia. Para simplificar, vamos considerar apenas uma cadeia com N elementos (chamados monômeros). Cada monômero será descrito como uma barra rígida de comprimento a , com somente dois estados possíveis, apontando para a direita ou para a esquerda, como ilustrado pela figura F.3. Chamaremos esse modelo de *borracha ideal*.

Nesse modelo, N_D monômeros apontam para a direita e N_E para a esquerda. O número total N de elementos e o comprimento total L da fita

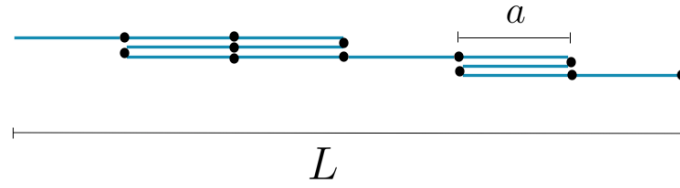


Figura F.3: Modelo de borracha ideal

elástica são dados respectivamente por:

$$N = N_D + N_E, \quad (\text{F.7})$$

$$L = (N_D - N_E)a. \quad (\text{F.8})$$

Resolvendo essas equações obtemos

$$N_D = \frac{N}{2} \left(1 + \frac{L}{Na} \right) \quad (\text{F.9})$$

$$N_E = \frac{N}{2} \left(1 - \frac{L}{Na} \right). \quad (\text{F.10})$$

Vamos supor que $L \geq 0$, de modo que $N_D \geq N_E$. O comprimento máximo da fita ($N_D = N$, $N_E = 0$) é

$$L_{max} = Na. \quad (\text{F.11})$$

Há várias maneiras microscópicas de formar uma fita de comprimento L . A multiplicidade desses microestados pode ser calculada por uma análise combinatória semelhante à utilizada no módulo I. O resultado é

$$\Omega(L) = \frac{N!}{N_D!N_E!}, \quad (\text{F.12})$$

de onde podemos calcular a entropia da fita:

$$S(L) = k \ln \Omega(L). \quad (\text{F.13})$$

A força elástica exercida pela fita pode ser calculada pela expressão

$$\frac{f}{T} = \frac{\Delta S(L)}{\Delta L}, \quad (\text{F.14})$$

análoga à definição termodinâmica de pressão se fizermos a equivalência

$$f \leftrightarrow p, \quad L \leftrightarrow V.$$

A figura F.4 compara comportamentos típicos da entropia como função do volume, em um gás ideal, e do comprimento, em uma borracha ideal. A entropia da borracha diminui à medida que o comprimento aumenta, já que há cada vez menos configurações microscópicas capazes de produzir grandes comprimentos (por exemplo, $\Omega(L_{max}) = 1$).

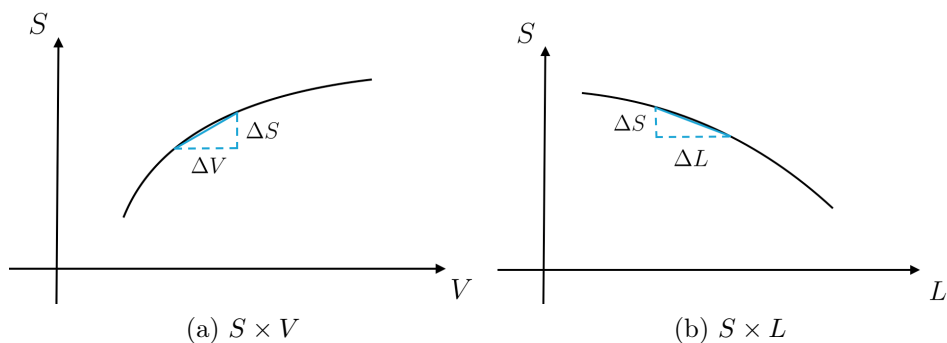


Figura F.4: (a) Entropia em função do volume para um gás ideal. (b) Entropia em função do comprimento para uma borracha ideal.

Para calcular a força f precisamos encontrar a variação ΔS correspondente a um pequeno ΔL . O menor deslocamento que podemos ter é $\Delta L = 2a$, como mostrado na figura F.5. O deslocamento $L \rightarrow L + 2a$ corresponde a $N_D \rightarrow N_D + 1$ e $N_E \rightarrow N_E - 1$, de modo que a multiplicidade muda para

$$\Omega(L) = \frac{N!}{N_D!N_E!} \quad \longrightarrow \quad \Omega(L + 2a) = \frac{N!}{(N_D + 1)!(N_E - 1)!}.$$

Usando as propriedades do fatorial, é fácil mostrar que a razão entre essas

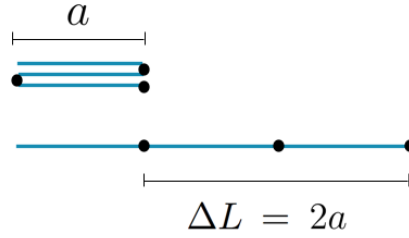


Figura F.5: Variação mínima de comprimento na borracha ideal.

multiplicidades é

$$\frac{\Omega(L + 2a)}{\Omega(L)} = \frac{N_E}{N_D + 1}$$

Como N_D é muito grande, podemos escrever que

$$\frac{\Omega(L + 2a)}{\Omega(L)} = \frac{N_E}{N_D} = \frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}}. \quad (F.15)$$

onde o último resultado foi obtido com auxílio das equações (F.9), (F.10) e (F.11). A variação de entropia correspondente ao deslocamento $\Delta L = 2a$ é, então,

$$\Delta S = k \ln \Omega(L + 2a) - k \ln \Omega(L) = k \ln \left(\frac{\Omega(L + 2a)}{\Omega(L)} \right),$$

que, com a equação (F.15), pode ser escrita como

$$\Delta S = k \ln \left(\frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}} \right).$$

Logo, força elástica será

$$f = \frac{kT}{2a} \ln \left(\frac{1 - L/L_{max}}{1 + L/L_{max}} \right). \quad (F.16)$$

Para pequenos comprimentos $L \ll L_{max}$ podemos usar a aproximação $\ln(1 + x) \approx x$ e obter

$$f = \frac{kT}{2a} \ln(1 - L/L_{max}) - \frac{kT}{2a} \ln(1 + L/L_{max}) \approx \frac{kT}{2a} (-2L/L_{max}).$$

Com isso obtemos a *lei de Hooke*:

$$f = -\frac{kT}{Na^2}L = -\kappa L, \quad (\text{F.17})$$

onde κ é a “constante elástica”.

É interessante notar que a constante elástica da borracha aumenta com a temperatura. Portanto, a esquentarmos uma fita elástica esticada, esta tenderá a se contrair. Este comportamento é surpreendente, pois é muito diferente da dilatação térmica encontrada em sólidos e da expansão de um gás aquecido.

Apêndice G

Exemplo de Aula para o Ensino Médio

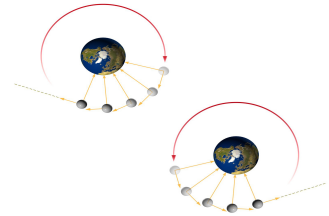
A Seta do Tempo

e a

2ª Lei da Termodinâmica

A seta do tempo

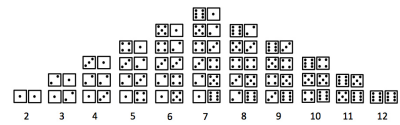
- Os fenômenos à nossa volta são irreversíveis
- No entanto, as leis fundamentais da Física são reversíveis.



A seta do tempo

- Por que os fenômenos a nossa volta são irreversíveis?
- Por que essa irreversibilidade não aparece em sistemas “pequenos” (com poucas partículas)?

Jogo de Dados - Macroestado e Microestado



Microestados: equiprováveis

10 → Macroestados: não-equiprováveis

Cara ou Coroa - Sistema de dois estado.



50% 50%

Moeda 1	Moeda 2	Probabilidade dos Microestados	Probabilidade dos Macroestados
Cara	Cara	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$
Cara	Coroa	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4} + \frac{1}{4} = \frac{1}{2}$
Coroa	Cara	$\frac{1}{4}$	
Coroa	Coroa	$\frac{1}{4}$	$\frac{1}{4}$

Multiplicidade (Ω)

Um modelo de gás ideal

Macroestado



Microestados

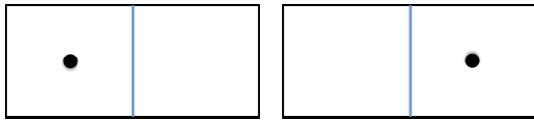


$$\Omega = 4$$

Multiplicidade (Ω)

Cara e coroa e a analogia com o gás ideal.

$N = 1$



$\Omega = 1$

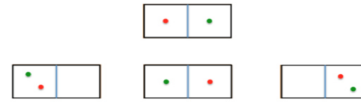
$\Omega = 1$

Multiplicidade

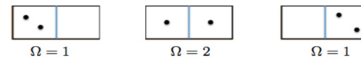
Gás ideal com duas partículas:

$N = 2$

Microestados:



Macroestados:

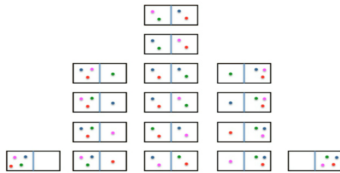


Multiplicidade

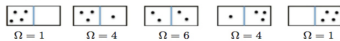
Gás ideal com quatro partículas:

$N = 4$

Microestados:

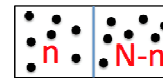


Macroestados:



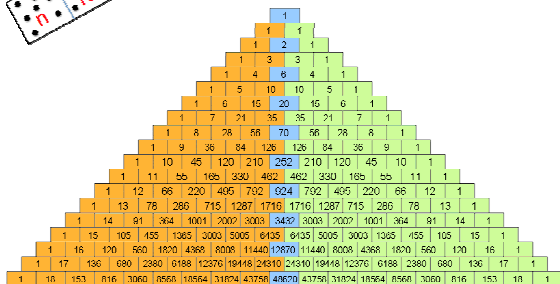
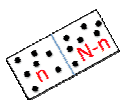
Multiplicidade

Gás ideal com N partículas:



$$\Omega(N, n) = \frac{N!}{n!(N-n)!}$$

Multiplicidade



Com grande número de partículas:

- Situações em que o número de partículas em uma das metades é muito maior que o da outra metade são altamente improváveis;
- Situações em que as partículas são distribuídas quase igualmente entre as duas metades do recipiente são muito mais prováveis que quaisquer outras.
- Para um número de partículas grande, da ordem de 10^{23} , a imensa maioria (na verdade, a quase totalidade) dos microestados acessíveis correspondem à uma distribuição praticamente homogênea de partículas pelo recipiente.

A origem da irreversibilidade

Muitíssimo provável: baixa multiplicidade \rightarrow alta multiplicidade.
 Pouquíssimo provável: alta multiplicidade \rightarrow baixa multiplicidade.

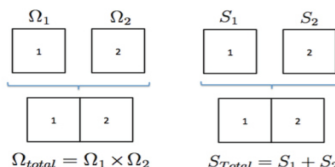


“O sistema de partículas sempre evolui de um estado improvável para um estado provável” (L. Boltzmann*)

*L. Boltzmann, Wien. Ber., v. 76, p. 373-435 (1877), tradução para o inglês de K. Sharp e F. Matschinsky, Entropy, v. 17, p. 1971 (2015).

Multiplicidade e Entropia

Entropia: $S = k \ln \Omega$



A Segunda Lei da Termodinâmica

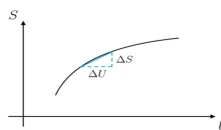
Um sistema tende a evoluir a um estado de máxima multiplicidade (estado de equilíbrio).

$S = k \ln \Omega$

A entropia de um sistema isolado nunca diminui!

$\Delta S_{Total} > 0$ processo reversível
 $\Delta S_{Total} = 0$ processo reversível

Entropia, Energia e Temperatura



$\frac{1}{T} = \frac{\Delta S}{\Delta U}$

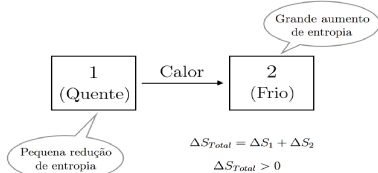
N e V constantes

Para uma mesma variação de energia:

- pequenas variações de entropia em altas temperaturas;
- grandes variações de entropia em baixas temperaturas.

Entropia, Energia e Temperatura

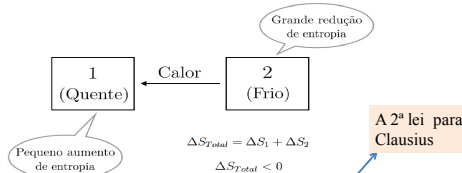
Sentido do fluxo de calor



A entropia total do sistema aumenta quando o calor flui de um corpo quente para um corpo frio.

Entropia, Energia e Temperatura

Sentido do fluxo de calor

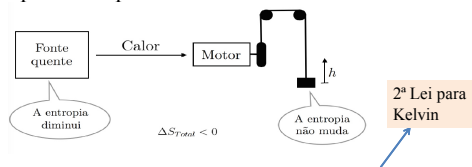


É impossível realizar um processo cujo único efeito seja transferir calor de um corpo mais frio para um corpo mais quente.

A 2ª lei para Clausius

Máquinas Térmicas

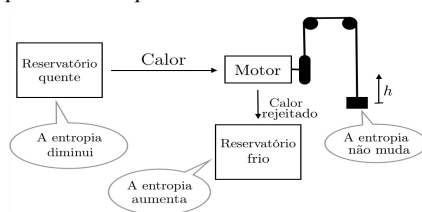
A máquina perfeita é possível?



É impossível realizar um processo cujo único efeito seja remover calor de um reservatório térmico e produzir uma quantidade equivalente de trabalho.

Máquinas Térmicas

A máquina térmica possível



Apêndice H

Questões Prévias

H.1 Princípios Matemáticos

Questão 1. Numa quinta-feira, véspera de feriado, os alunos de uma turma de segunda série do ensino médio pedem para o professor de física liberá-los 30 minutos mais cedo que o normal. O professor, então, propõe um jogo de dados. Se os alunos ganharem terão seu desejo realizado. Caso contrário, o professor continuará dando aula até que toque o sinal do colégio. No jogo com dois dados, um estudante da turma escolherá um número de 2 a 12 (inclusive) para representar o professor e outro número para representar os alunos. Após a escolha, o professor jogará os dois dados até que um dos números seja obtido. Este número será o vencedor.

I. Qual número você escolheria para representar o professor?

- | | | | |
|------|------|-------|-------|
| a) 2 | d) 5 | g) 8 | j) 11 |
| b) 3 | e) 6 | h) 9 | k) 12 |
| c) 4 | f) 7 | i) 10 | |

II. Qual número você escolheria para representar os alunos?

- | | | | |
|------|------|------|------|
| a) 2 | c) 4 | e) 6 | g) 8 |
| b) 3 | d) 5 | f) 7 | h) 9 |

i) 10

j) 11

k) 12

III. Explique por que você escolheu os números selecionados anteriormente?

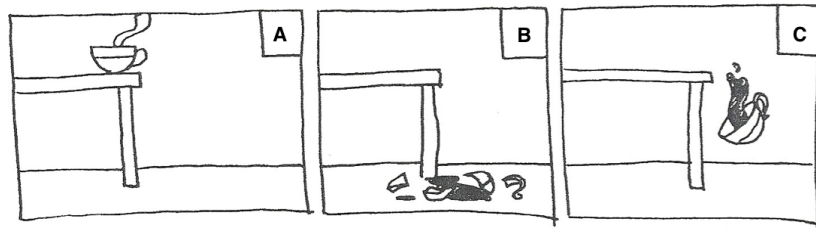
Questão 2. Você tem uma bandeja cheia de moedas, se você jogar todas para cima, fazendo-as girar no ar, é mais provável:

- a) todas as moedas caíam com a “cara” voltada para cima.
- b) todas as moedas caíam com a “coroa” voltada para cima.
- c) aproximadamente metade das moedas caíam com a “cara” voltada para cima (e o restante com a “coroa”).
- d) as três opções são equivalentes.

H.2 Reversível \times Irreversível

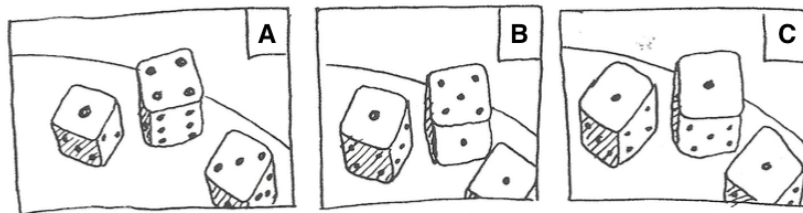
Questão 3. As imagens abaixo são o registro de um fotógrafo de 6 episódios distintos. Infelizmente, o fotógrafo responsável pelas imagens permitiu que elas se embaralhassem e ficassem em ordem aleatória. Tente ajudar nosso amigo a ordenar as fotografias de cada evento avaliando se é possível ou não determinar a sequência cronológica das imagens. Quando for possível estabelecer a cronologia, indique a ordem das imagens identificadas pelas letras A, B e C.

I. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



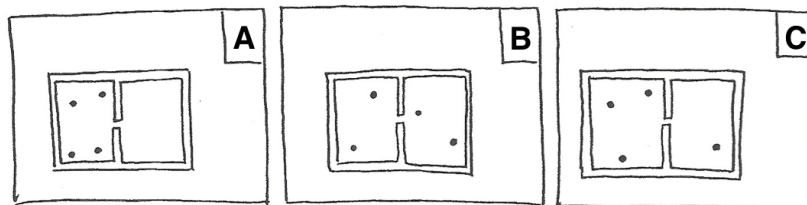
- a) A, B e C
- b) A, C e B
- c) B, A e C
- d) B, C e A
- e) C, A e B
- f) C, B e A
- g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica.

II. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



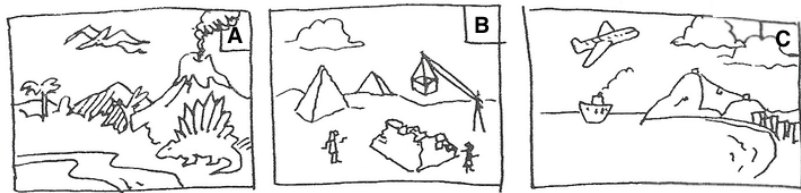
- a) A, B e C
- b) A, C e B
- c) B, A e C
- d) B, C e A
- e) C, A e B
- f) C, B e A
- g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica.

III. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



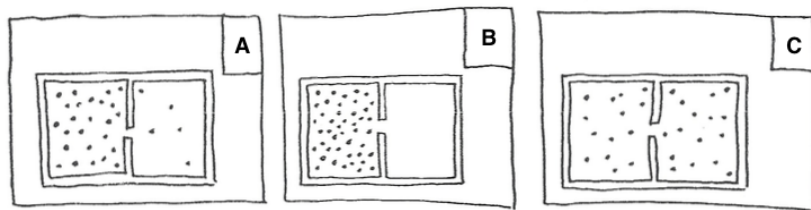
- a) A, B e C
- b) A, C e B
- c) B, A e C
- d) B, C e A
- e) C, A e B
- f) C, B e A
- g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica.

IV. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



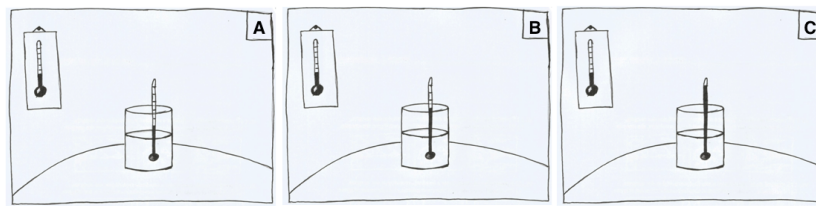
- a) A, B e C
- b) A, C e B
- c) B, A e C
- d) B, C e A
- e) C, A e B
- f) C, B e A
- g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica.

V. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?



- a) A, B e C
- b) A, C e B
- c) B, A e C
- d) B, C e A
- e) C, A e B
- f) C, B e A
- g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica.

VI. Qual é a ordem cronológica das imagens do episódio retratado abaixo?
Observe a indicação dos termômetros em cada desenho.



- a) A, B e C
- b) A, C e B
- c) B, A e C
- d) B, C e A
- e) C, A e B
- f) C, B e A
- g) Não é possível estabelecer a sequência cronológica.

Questão 4. Qual, entre as opções abaixo, é a alternativa que melhor justifica suas respostas da questão anterior?

- a) Intuição.
- b) Observação de fenômenos corriqueiros.
- c) As leis da física que estudei no colégio.

H.3 Definição de Temperatura

Questão 5. Para você, o que significa quente e frio?

Questão 6. Como você explicaria o que é temperatura?

H.4 Máquinas Térmicas e Eficiência

Questão 7. Um professor explica que para um motor funcionar ele precisa de uma fonte de energia para gerar o movimento. Assim, pode-se utilizar a energia de uma combustão para movimentar um navio, por exemplo. Estando certo de que domina o princípio de conservação da energia, um estudante propões, então o seguinte problema:

“Se o navio precisa retirar energia de uma fonte para se locomover, porque os engenheiros não projetam um motor que retire energia da água do oceano, transformando a água em gelo, e utilize essa energia para se deslocar?”

- I. Esse modelo viola a lei o princípio de conservação de energia (1ª lei da termodinâmica)? Explique.

- II. Você acredita que esse motor de navio poderia ser construído? Explique.

Apêndice I

Respostas dos Alunos às Questões Prévias

1 Respostas das Questões 1 e 2

Estudante	Q1.I	Q1.II	Q1.III	Q2
1. Alberto	2	7	O do Professor eu escolhi 2 pq é improvável que os dois dados parem com a face para o número 1. Já o 7 foi aleatoriamente	as três são equivalentes.
2. Beatriz	2	10		as três são equivalentes.
3. Camila	8	6	Os números foram escolhidos aleatoriamente!	aprox. metade-metade.
4. Diego	2	7	Menor x Maior número de combinações para obter determinados números	aprox. metade-metade.
5. Eduardo	5	2	Por motivos de sorte mesmo, preferência	aprox. metade-metade
6. Fernando	12	6	Pois, num jogo de dados “comum”, há a impressão de que números altos são raros de se conseguir e números “do meio” são mais fáceis.	as três são equivalentes.
7. Gregório	2	10	Porque eu acho que a probabilidade dos dados darem 10, com as possíveis somas, é maior. E de 2 só tem a possibilidade de cair os dois dados com 1.	as três são equivalentes.
8. Humberto	2	8		as três são equivalentes.
9. Isabela	12	5	O número mais baixo escolhi para os alunos, pois é mais fácil de vir o resultado. Enquanto 12 (que é o número do professor) é mais difícil, por os 2 dados terão que cair no mesmo valor.	as três são equivalentes.
10. Julia	12	7	“12 para o professor, pois essa combinação só é possível se os dois dados caírem com a face 6 para cima. 7 para os alunos porque todos os números de 1 a 6 podem ser somados a outro de 1 a 6 para que o resultado seja 7. (A não ser que os dados tenham mais do que 6 lados. Aí danou-se.)”	aprox. metade-etade.
11. Kalil	12	6	Acho que tirar 12 nos dados é mais difícil. E 6 mais fácil.	as três são equivalentes.
12. Larissa	7	12	Porque a probabilidade de sair uma soma equivalente a 6, 7 ou 8 é maior, enquanto a de sair 2, 3, 11 ou 12 é menor	as três são equivalentes.
13. Marina	5	7	Porque 5 e 7 são belos números, considerando também que o sete é considerado o número da perfeição.	as três são equivalentes.
14. Natália	12	2	Porque quando se joga um dado números menores têm mais probabilidade de sair do que números maiores. Eu acho.	todas caíam com a “coroa” voltada para cima.

15. Oltávio	2	8	Escolhi o número 2 para o professor porque é mais difícil de ocorrer, tendo somente por volta de uma possibilidade que seria 1 em um dado e 1 no outro. Escolhi o número 8 para os alunos porque existe mais probabilidade desse número sair, podendo ser 5 e 3, 6 e 2, 4 e 4, como poderia ser também o 7 ou 9.	as três são equivalentes.
16. Poliana	11	10	O professor apresenta os conteúdos de forma adequada apesar do grau de dificuldades dos eixos temáticos de física. Os alunos participam das aulas.	aprox. metade-metade
17. Quixote	6	4	Ao meu ver, são números fáceis de serem tirados e não perderia tanto tempo para conclusão do jogo como em caso de escolha de outros números mais difíceis.	as três são equivalentes.
18. Rafaela	2	6	Porque na minha concepção de sorte o número 6 é o mais indicado	todas caíam com a “coroa” voltada para cima.
19. Sofia	2	8	a escolha do numero 2 para o professor está relacionada a dificuldade de sair o numero em uma jogada. O numero selecionados para representar o aluno é um suposta teoria de que um numero maior do que dois saia, em principal o 8 porque nele e intermediário entre 2 ao 12	aprox. metade-metade.
20. Theo	10	5	Aleatoriamente	aprox. metade-metade.
21. Úrsula	7	11	“7 por ser um número bem utilizado em jogos de azar (ou não). 11 por ser um número que eu gosto mesmo.”	aprox. metade-metade.
22. Vicente	2	7	“Por conta da probabilidade de caírem esses números. Com o número 2 a probabilidade é de $1/36$. Com o número 7, a probabilidade é de $6/36$.”	aprox. metade-metade.
23. Wesley	10	6		as três são equivalentes.
24. Xerxes	5	7	Porque ambos são números bem prováveis	aprox. metade-metade.

2 Respostas da Questão 3

Estudante	Ep. 1	Ep. 2	Ep. 3	Ep. 4	Ep. 5	Ep. 6	Justificativa
1. Alberto	A, C, B	Não é...	Não é...	A, B, C	Não é...	Não é...	Observação.
2. Beatriz	A, C, B	C, B, A	A, C, B	A, B, C	B, A, C	C, B, A	Intuição.
3. Camila	C, B, A	Não é...	A, C, B	A, B, C	B, A, C	A, B, C	Observação.
4. Diego	A, C, B	Não é...	Não é...	A, B, C	Não é...	Não é...	Observação.
5. Eduardo	A, C, B	Não é...	Não é...	A, B, C	B, A, C	Não é...	Observação.
6. Fernando	A, C, B	Não é...	A, C, B	A, B, C	B, A, C	C, B, A	Observação.
7. Gregório	A, C, B	Não é...	A, C, B	A, B, C	B, A, C	Não é...	Intuição.
8. Humberto	A, C, B	C, B, A	Não é...	A, B, C	Não é...	Não é...	Observação.
9. Isabela	A, C, B	Não é...	B, C, A	A, B, C	C, A, B	C, B, A	Intuição., Observação.
10. Julia	A, C, B	Não é...	Não é...	A, B, C	Não é...	Não é...	Observação.
11. Kalil	A, C, B	Não é...	B, C, A	A, B, C	C, A, B	C, B, A	Observação.
12. Larissa	A, C, B	Não é...	A, C, B	A, B, C	B, A, C	A, B, C	Intuição., Observação., As leis da física.
13. Marina	A, C, B	Não é...	A, C, B	Não é...	B, A, C	A, B, C	Observação.
14. Natália	A, C, B	A, B, C	B, C, A	A, B, C	C, A, B	A, B, C	Observação.
15. Oltávio	A, C, B	Não é...	Não é...	A, B, C	Não é...	C, B, A	As leis da física.
16. Poliana	A, C, B	A, B, C	A, C, B	A, B, C	B, A, C	A, B, C	Observação.
17. Quixote	A, C, B	Não é...	A, C, B	Não é...	C, A, B	A, B, C	Observação.
18. Rafaela	A, C, B	C, B, A	A, C, B	A, B, C	B, A, C	C, B, A	Intuição., Observação., As leis da física..
19. Sofia	A, C, B	C, A, B	B, C, A	A, B, C	C, A, B	A, B, C	Observação., As leis da física.
20. Theo	A, C, B	C, B, A	A, C, B	A, B, C	B, A, C	Não é...	Intuição., Observação.
21. Úrsula	A, C, B	Não é...	A, C, B	A, B, C	B, A, C	A, B, C	As leis da física.
22. Vicente	A, C, B	Não é...	Não é...	A, B, C	Não é...	Não é...	Intuição., Observação.
23. Wesley	A, C, B	Não é...	A, C, B	A, B, C	B, A, C	Não é...	Intuição.
24. Xerxes	A, C, B	Não é...	A, C, B	Não é...	B, A, C	Não é...	Intuição., Observação., As leis da física.

3 Respostas da Questão 4

Estudante	O que é quente e frio?	O que é temperatura?
1. Alberto	"Quente - Calor. Frio - Perda de Calor"	Temperatura é o grau de intensidade do calor
2. Beatriz		
3. Camila	Não existe frio, e sim troca de calor de um corpo pra outro.	Temperatura seria a forma de medir a troca de calor de um corpo.
4. Diego	Presença excessiva x Ausência de calor	Temperatura é o nível de calor presente em um corpo.
5. Eduardo	Quente faz a pessoa suar, frio faz a pessoa tentar se aquecer	Temperatura é a medição que define se está frio ou calor
6. Fernando	Quente é quando o calor (agitação das moléculas) é alto e frio é quando o calor é baixo.	Grandeza usada para medir o quanto moléculas estão "agitadas".
7. Gregório	Extremos que sentimos quando a temperatura varia	
8. Humberto	Troca ou perda de calor	Medida dada a partir do cálculo de calor obtido em determinado momento
9. Isabela	A temperatura em que algo ou alguma coisa se encontra.	Grau de calor ou frio de um ambiente, ou de um corpo.
10. Julia	"Quente é quando um lugar ou objeto recebe muito calor. Frio é quando um lugar ou objeto perde muito calor."	É a forma que usamos para saber o quão quente ou o quão frio um corpo ou objeto está.
11. Kalil	Quente com presença de calor , frio sem presença de calor	Quantidade de calor presente.
12. Larissa	Quente possui muita energia térmica relativamente ao frio, e frio pouca relativamente ao quente	Temperatura é a medida da energia térmica
13. Marina	Algo que estar com calor ou menos calor.	Temperatura seria uma classificação (uma numeração) para medir a quantidade de calor.
14. Natália	Quente é quando a temperatura está acima da temperatura normal e frio é quando está abaixo.	Temperatura indica o quão quente ou frio está determinada coisa.
15. Otávio	Quente é um determinado corpo que possui uma alta temperatura. Frio é um determinado corpo que possui baixa temperatura.	Temperatura é uma certa quantidade de calor q é dada a um corpo, podendo haver perda ou ganho de calor.
16. Poliana	Depende do referencial. Um corpo com mais temperatura e um corpo com menos temperatura	É a agitação das moléculas.

17. Quixote	Sensações térmicas.	Uma grandeza que serve para indicar o calor de um corpo.
18. Rafaela	Variações de temperatura	Senso térmico que varia entre calor e frio
19. Sofia	definiria quente e frio como em altas temperaturas a agitação de moléculas definiria o quente e o frio seria a pouca atividades das partículas de um meio	temperatura é o quanto mede a agitação das moléculas de um meio que esta relacionado a energia de deslocamento cinético. sendo assim a temperatura esta relacionada a energia interna de um meio
20. Theo	Termos relativos para a quantidade de calor	Uma medida do calor/ frio
21. Úrsula	Os estados de um corpo	Um método utilizado para estabelecer com números o estado de um corpo (gelado , quente ou estável).
22. Vicente	Quente e frio são, respectivamente, temperaturas altas e baixas.	Temperatura é um grau de algo, corpo ou ambiente, seja quente ou frio.
23. Wesley	Grau de agitação das moléculas. Muito agitadas	grau de calor ou de frio do ambiente.
24. Xerxes	Calor e ausência de calor	Temperatura é a medida do quanto de calor tal coisa produz ou recebe

4 Respostas da Questão 5

Estudante	a)	b)
1. Alberto	Não sei	Sim
2. Beatriz		
3. Camila	Não sei.	Sim.
4. Diego	Não, pois a conservação de energia seria mantida.	Não, pois o trabalho não geraria energia suficiente para o bom rendimento do motor.
5. Eduardo		Não, pois não teria como tirar energia das águas, por estarem em temperaturas diferentes as vezes
6. Fernando	Não, pois, caso não violasse, esse motor provavelmente já teria sido construído.	Talvez até possa ser "construído", mas como ainda não foi, provavelmente seria um motor bastante ineficiente.
7. Gregório		Sim, mas ainda precisa de uma combustão para o motor começar a funcionar. (????)
8. Humberto	Não pois a energia térmica se torna energia cinética!	Sim.pois o homem é incrível!
9. Isabela	Sim.	Não.
10. Julia	Não sei.	Não sei. Não entendo como funciona um motor.
11. Kalil	Por que não se cria energia. Se transforma.	Não sei
12. Larissa	Provavelmente. Considerando que é necessário que haja calor para que a energia térmica seja transferida e assim possa ser realizado o trabalho que fará o motor funcionar, o calor existente no gelo não seria insuficiente para mover um navio?	Não. Talvez se ao invés de transformar a água em gelo ele vaporizasse a água
13. Marina	Acho que não. Porque não geraria nenhum tipo de energia, nem a em forma de calor.	Acredito que não. Mas não tenho certeza.
14. Natália	Sim. Porque para transformar a água em gelo é preciso que tenha uma quantidade boa de energia e para que isso ocorra tem que ser cedido muito calor, o que diminui a energia... Sei lá, um negócio assim.	Não, porque acho que se fosse um projeto viável esse tipo de navio já teria sido construído.
15. Otávio	Não sei.	Não sei.
16. Poliana	Não sei. A energia não é perdida e sim transformada.	Parece-me que não. Não há energia suficiente e essa energia está em forma de calor.
17. Quixote	Não sei explicar, mas acredito que não.	Não.
18. Rafaela	Não tenho ideia mas acho que sim	Não

19. Sofia	Sim, por mais que meus conhecimentos sobre a física não sejam tão vastos creio que quando ele transforma a água em gelo não sem como fazer com que isso vire energia cinética para fazer com que o navio se mova	não, pois para ele poder transformar a água em energia ele precisa de uma certa altura para fazer com que a água caia e a transforme em energia cinética. Para isso o navio teria que ser gigantesco em questão de tamanho
20. Theo	Eu chutaria que sim	Não, pois minha intuição diz isso
21. Úrsula	Sim . O motor é uma "força "externa , que vai auxiliar o movimento , A primeira a lei da termodinâmica afirma que um corpo em MRU tende a permanecer em MRU (com velocidade constante) ou em inércia permanecer em inércia , logo o motor faria uma aceleração, alterando a velocidade .	Acredito que não. A água em si , se não houver outros componentes(temperatura ...) que interfiram em seu estado , não vai ter energia para passar .
22. Vicente	Sim. Pois nesta lei há uma equivalência entre trabalho e calor. Ou seja, a quantidade de trabalho e de calor trocadas são iguais.	Não. Pois seria muito caro e demorado criar um motor que transforme a água em gelo.
23. Wesley		
24. Xerxes	Uma das formas de energia não é o calor? Como vai transformar em gelo?	Sinceramente não vejo como

Referências Bibliográficas

- [1] C. P. Snow, *The Two Cultures* (Cambridge U. P., 1959).
- [2] P. Atkins, *Four Laws that Drive the Universe* (Oxford U. P., 2007).
- [3] E. H. Lieb, J. Yngvason, *The physics and mathematics of the second law of thermodynamics*, *Physis Reports*, v. 310, p. 1 (1999).
- [4] M. W. Zemansky, R. H. Dittman, *Heat and Thermodynamics*, 7ª edição (McGraw Hill, 1997).
- [5] H. L. Scott, *Review of Books on Thermal Physics*, *American Journal of Physics*, v. 66, p. 164 (1998).
- [6] H. M. Nussenzveig, *Curso de Física Básica*, v. 2. 4ª edição (Edgard Blucher, 2002).
- [7] D. Halliday, R. Resnick, K. Krane, *Os Fundamentos da Física*, v. 2, 5ª edição (LTC, 2003).
- [8] F. Reif, *Fundamentals of Statistical and Thermal Physics* (McGraw-Hill, 1965).
- [9] C. Kittel, H. Kroemer, *Thermal Physics*, 2ª edição (Freeman, 1997).
- [10] F. Reif, *Statistical Physics*, Berkeley Physics Course v. 5 (Mcgraw-Hill, 1967).
- [11] J. K. Pribram, *Review of 'An Introduction to Thermal Physics'*, *American Journal of Physics*, v. 67, p. 1284 (1999).
- [12] R. Bairlein, *Thermal Physics* (Cambridge U. P., 1999).
- [13] D. V. Schroeder, *An Introduction to Thermal Physics* (Addison-Wesley, 2000).

-
- [14] G. Cook, *Review of 'Thermal Physics'*, American Journal of Physics, v. 67, p. 1284 (1999).
- [15] F. Reif, *Thermal physics in the introductory physics course: Why and how to teach it from a unified atomic perspective*, American Journal of Physics v. 67, p. 1051 (1999)
- [16] R. Baierlein, *Teaching the Approach to Thermodynamic Equilibrium: Some Pictures That Help*, American Journal of Physics, v. 46, p. 1042 (1978).
- [17] R. Baierlein, *Entropy an the Second Law: A pedagogical Alternative* American Journal of Physics, v. 62, p. 15 (1999)
- [18] K. Lee, *How to teach statistical thermal physics in an introductory physics course*, American Journal of Physics, v. 69, p. 68 (2001).
- [19] D. Schoepf, *A statistical development of entropy for the introductory physics course*, American Journal of Physics, v. 70, p. 128 (2002).
- [20] E. Kincanon, *Entropy simulation helps to reinforce physics concepts*, Physics Education, p. 379 (2004)
- [21] Z. T. S. Santos, M. M. C. A. Pernambuco, *Uma perspectiva histórica e epistemológica para o ensino de entropia no ensino médio*, Anais do XI Encontro de Pesquisa em Ensino de Física, Curitiba (2008).
- [22] B. Alvarenga, A. Máximo, *Física*, v. 2, 1ª edição (Scipione, 2006).
- [23] R.H. Doca, N. Villas Boas, G.J. Biscuola, *Tópicos de Física*, v. 2, 16ª edição (Saraiva, 2001)
- [24] F. Ramalho Jr., N. G. Ferraro, P. A. T. Soares, *Os Fundamentos da Física* v. 2, 9ª edição (Moderna, 2007).
- [25] A. Gaspar, *Compreendendo a Física*, v. 2 (Atica, 2012)
- [26] M. Pietrocola, A. Poggibend, T. R. Romero, R. Andrade, *Física em Contextos*, v. 2 (FTD, 2010).
- [27] C.A. Kantor, L. A. Paoliello Jr., L. C. Menezes, M. C. Bonetti, Canato Jr., V. M. Alves, *Quanta Física*, v. 2 (PD, 2010).
- [28] P. V. S. Souza, P. M. C. Dias, F. M. P. Santos, *Ensinando a natureza estatística da segunda lei da termodinâmica no Ensino Médio*, Revista Brasileira de Ensino de Física, v. 35, n. 2, art. 2502 (2013).

- [29] C. F. M. Rodrigues, *Irreversibilidade e Degradação da Energia Numa Abordagem para o Ensino Médio*, Dissertação (Mestrado em Ensino de Física), Instituto de Física, Universidade Federal do Rio de Janeiro (2014).
- [30] S. Yeo, M. Zadnik, *Introductory Thermal Concept Evaluation: Assessing Students' Understanding*, *The Physics Teacher*, v. 39, p. 496 (2001).
- [31] C. H. Kautz, P. R. L. Heron, P. S. Shafer, L. C. McDermott, *Student understanding of the ideal gas law, part ii: A microscopic perspective*, *American Journal of Physics* v. 73, p. 1064 (2005).
- [32] D. E. Meltzer, *Investigation of students' reasoning re-garding heat, work, and the first law of thermodynamics in an introductory calculus-based general physics course*, *American Journal of Physics* v. 72, p. 1432 (2004).
- [33] M. E. Loverude, C. H. Kautz, P. R. L. Heron *Student understanding of the first law of thermodynamics: Relating work to the adiabatic compression of an ideal gas*, *American Journal of Physics* v. 70, p. 137 (2002).
- [34] C. H. Kautz, P. R. L. Heron, M. E. Loverude, L. C. McDermott, *Student understanding of the ideal gas law, part i: A macroscopic perspective*, *American Journal of Physics*, v. 73, p. 1055 (2005).
- [35] T. I. Smith, W. M. Christensen, D. B. Mountcastle, J. R. Thompson, *Identifying Student Difficulties with Entropy, Heat Engines, and the Carnot Cycle*, *Physical Review Special Topics - Physics Education Research*, v. 11, art. 020116 (2015).
- [36] W. M. Christensen, D. E. Meltzer, C. A. Ogilvie, *Student ideas regarding entropy and the second law of thermodynamics in an introductory physics course*, *American Journal of Physics*, v. 77, p. 907 (2009).
- [37] M. J. Cochran, P. R. L. Heron. *Development and assessment of research-based tutorials on heat engines and the second law of thermodynamics*, *American Journal of Physics*, v. 74, p. 734 (2006).
- [38] R. Duit, S. Kesidou, *Students' understanding of basic ideas of the second law of thermodynamics*, *Research in Science Education*, v. 18 p. 186 (1988).
- [39] P.M.C. de Oliveira, K. Dechoum, *Facilitando a compreensão da segunda lei da Termodinâmica*, *Revista Brasileira de Ensino de Física*, v. 25, n. 4, p. 359 (2003).

- [40] M. Cárdenas, S. R. Lozano, *Explicaciones de procesos termodinámicos a partir del modelo corpuscular: una propuesta didáctica*, Enseñanza de las Ciencias, v. 14, p. 343 (1996).
- [41] Tatjana Ehrenfest, Paul Ehrenfest, *Über zwei bekannte Einwände gegen das Boltzmannsche H-Theorem*, Physikalisches Zeitschrift, v. 8, p. 311 (1907).
- [42] L. Boltzmann, *On the Relationship between the Second Fundamental Theorem of the Mechanical Theory of Heat and Probability Calculations Regarding the Conditions for Thermal Equilibrium*, tradução para o inglês de K. Sharp e F. Matschinsky, Entropy, v. 17, p. 1971 (2015).
- [43] P. G. Hewitt, *Física Conceitual*, 9ª edição (Bookman, 2002).
- [44] R. Clausius, *On a Modified Form of the Second Fundamental Theorem in the Mechanical Theory of Heat*, Philosophical Magazine, s. 4, v. 12, n. 77, p. 81 (1856).
- [45] W. Thomson, *On the Dynamical Theory of Heat, with numerical results deduced from Mr. Joule's equivalent of a Thermal Unit, and M. Regnault's Observations on Steam*, Philosophical Magazine s. 4, v. 7, n. 22, p. 8 (1852)
- [46] M. G. Calkin, D. Kiang, *Entropy change and reversibility*, American Journal of Physics, v. 51, p. 78 (1983);
- [47] D. Roundy, M. Rogers, *Exploring the thermodynamics of a rubber band*, American Journal of Physics, v. 81, p. 20 (2013).
- [48] I. S. Araujo, E. Mazur, *Instrução pelos colegas e ensino sob medida: Uma proposta para o engajamento dos alunos no processo de ensino-aprendizagem de física*, Caderno Brasileiro de Ensino Física, v. 30, p. 362 (2013).